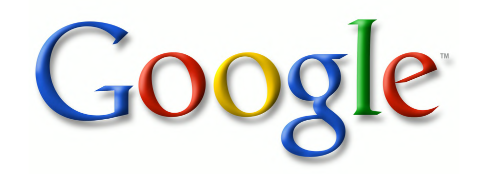
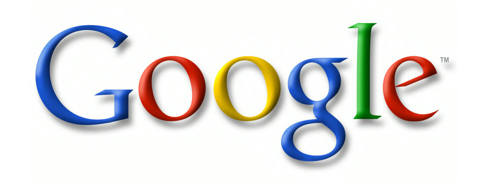





UC-NRLF
B 3 849 981





BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS

BULLETIN
MENSUEL
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN,
CH. FRIEDEL, AIMÉ GIRARD, ÉM. KOPP, CH. LAUTH,
FÉLIX LE BLANC, A. RICHE, P. SCHÜTZENBERGER, TOLLENS,
E. WILLM & AD. WURTZ

ANNÉE 1869

2e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XII

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET Cie
à Paris, 79, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

1869

ONZIÈME ANNÉE



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 MAI 1869.

Présidence de M. Le Blanc.

La correspondance imprimée comprend :

Les nos 1, 2 et 3 du tome XIII du *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg.*

Journal d'agriculture pratique de M. Lecouteux (nos 16, 17 et 18).

Journal de l'agriculture de M. Barral (n° 67).

Mémoires de la Société des sciences de Bordeaux (1er et 2e cahiers du tome VI).

Une brochure *sur l'emploi du théorème d'Avogrado,* par M. Gunning, d'Amsterdam.

Revue hebdomadaire de chimie de M. Mène (n° 24).

Synthèse d'une base isomère de la toluidine, par M. W. Koerner.

12 brochures de M. Phipson :

1. *Sur la nature chimique des diverses espèces d'incrustation des chaudières à vapeur,* etc.

2. *Analyse chimique du produit obtenu des immondices des villes.*

3. *Sur les bolets bleuissants.*

4. *Analyse d'un calcul biliaire et sur une nouvelle méthode de préparer la biliverdine.*

5. *Sur l'ocre vanadifère et autres sources d'acide vanadique.*

6. *Note sur le bicarbonate d'ammoniaque des îles Chinchas.*

7. *Sur la sombrérite.*

8. *Recherches chimiques sur le Vésuve* (de l'italien, de M. Sylvestri.)

9. *Note sur l'ivoire végétal.*

10. *Sur les transformations des acides citrique, butyrique et valérianique) relativement à la production artificielle de l'acide succinique.*

11. *Sur l'application de certaines propriétés optiques des corps à l'analyse chimique des substances minérales et des substances organiques* (Mémoire couronné).

12. *Protoctista, ou la science de la création au point de vue de la chimie et de la physiologie.*

M. Bouis communique au nom de M. Phipson un travail sur l'épisperme des noix dans lequel ce chimiste a trouvé une espèce de tannin qu'il a appelé acide nucitannique ou nucitannin.

M. Silva entretient la Société de quelques composés isopropyliques, Le valérate isopropylique bout à 142°; sa densité à 0° est 0,870 et sa densité de vapeur est égale à 5,04. M. Silva a cherché à préparer la triisopropylamine; il a obtenu un liquide ammoniacal, très-alcalin, distillant entre 80 et 125°, qu'il croit être formé par un mélange de di- et de triisopropylamine; il fera connaitre bientôt quelques éthers isopropyliques, tels que le butyrate, le succinate, le benzoate.

M. Lecoq de Boisbaudran présente quelques observations sur la sursaturation et combat les vues de M. Dubrunfaut sur cette question.

M. de Clermont expose ses recherches sur la série octylique; il indique les procédés de préparation du glycol octylique, des chlorhydrines et de l'acéto-chlorhydrine.

M. Schutzenberger examine l'action que l'acide acétique, à ses différents états, exerce sur les gommes, les sucres, l'amidon, l'inuline, la cellulose. M. Schützenberger fait connaître les produits de l'action de l'acide hypochloreux sur le phosphore, l'arsenic, le sulfure de carbone, l'iode.

SÉANCE DU 21 MAI 1869.

Présidence de M. Friedel.

M. Popesco est nommé membre non résidant.

La Société reçoit :

Le numéro 68 du *Journal de l'agriculture* de M. Barral;

Les numéros 19, 20 et 21 du *Journal d'agriculture pratique* de M. Lecouteux.

M. Silva, en faisant réagir le butyrate d'argent sur l'iodure d'isopropyle, a obtenu le butyrate d'isopropyle $C^4H^7O^2,C^3H^7$, éther bouillant à 128° sous une pression de 755 millimètres. Densité à 0° = 0,8787. Densité de vapeur trouvée = 4,730 (densité théorique = 4,501). Il a aussi fait agir l'hydrogène naissant sur la monochlorhydrine de l'amylglycol et a obtenu un produit se rapprochant beaucoup, par l'analyse, de l'alcool amylique.

M. Schutzenberger a cherché à réaliser la synthèse de glucosides en partant des dérivés acétiques de la glucose qu'il a fait connaître précédemment. En faisant bouillir une solution de saligénine sodée dans la benzine, avec de la glucose triacétique qui est légèrement soluble dans ce liquide, et évaporant au bain-marie la liqueur filtrée, on obtient un résidu sirupeux, visqueux à 100° et solide à froid. Ce composé présente les caractères des glucosides : il se dédouble en glucose et salirétine en fournissant en même temps de l'acine acétique; la glucose résultant de ce dédoublement est de la glucose modifiée, assimilable à la glucosane; elle uossède un pouvoir réducteur plus faible que la glucose non modifiée. Le résidu insoluble dans la benzine se dissout dans l'eau, sauf une résine, et la solution aqueuse agitée avec de l'éther lui abandonne un composé cristallisable possédant également les caractères d'un glucoside, mais ne renfermant pas d'acide acétique et ayant pour composition :

$$3C^{14}H^{23}O^3,C^6H^9O^3.$$

M. Vogt annonce qu'en traitant par la potasse en fusion le chlorobenzylsulfate et le chlorotolylsulfate de potassium, il a obtenu les acides salicylique et crésotique.

M. Cloez communique à la Société les résultats d'un travail sur la composition des salins du suint de mouton.

D'après M. Maumené, ces salins sont entièrement exempts de soude; mais M. Cloez, au contraire, y a toujours rencontré cet alcali en proportion variable avec la nature des aliments.

M. Cloez a aussi soumis à l'analyse des cendres de plantes marines cultivées soit au bord de la mer, soit au Muséum. Ces cendres diffèrent considérablement dans leur composition sous le rapport de leurs alcalis. La proportion de soude est beaucoup plus faible pour les plantes cultivées au Muséum que pour celles qui poussent sur un sol voisin de la mer.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'analyse immédiate des diverses variétés de carbone, par M. BERTHELOT.

On sait que les nombreuses variétés du carbone peuvent être rangées sous trois chefs principaux, savoir :

1° Le carbone-diamant ;

2° Les carbones amorphes, dérivés des matières organiques ;

3° Les carbones-graphites, lesquels existent dans la nature et se produisent dans la fonte sous la forme hexagonale.

On a assimilé aux graphites plusieurs variétés de carbone-amorphe, telles que la plombagine naturelle et divers carbones artificiels. Ainsi, Berzelius (1) identifie avec les graphites les charbons métalliques, le coke obtenu par la calcination de la houille, enfin le charbon de bois et le noir de fumée, après qu'ils ont été exposés pendant quelque temps à une température rouge intense. Despretz (2) appliquait également le nom de graphite au charbon de cornue et de sucre, après qu'ils ont été chauffés quelque temps soit à la lampe d'émailleur, soit au feu électrique. M. Regnault et M. Caron ont désigné sous ce même nom (3) certains charbons de cornue à gaz, conformément d'ailleurs à l'opinion de Berzelius.

Si je cite ces autorités, pour préciser le sens qui a été attaché, en général et jusqu'à présent, au mot *graphite*, c'est que la définition de cette substance, toutes les fois qu'elle ne cristallise pas, manque de rigueur et peut donner lieu à bien des équivoques. La propriété de tacher le papier, par exemple, qui a été souvent invoquée comme caractérisant le graphite (4), n'appartient ni aux charbons métalliques, ni à certains carbones que je rangerai parmi les graphites véritables ; tandis qu'elle existe dans le noir de fumée et dans quelques autres carbones amorphes.

Je me suis demandé s'il ne serait pas possible de définir les graphites, et par suite les autres carbones, d'une manière plus exacte, en me fondant sur la curieuse combinaison que M. Brodie a découverte. En effet, d'après ce savant, le graphite naturel (plombagine) peut être

(1) *Traité de Chimie*, t. I, p. 260 (1845), traduction française.

(2) *Comptes rendus*, t. XXX, p. 369.

(3) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 816.

(4) Spécialement par Despretz.

oxydé par certains agents très-énergiques, à basse température, et en formant un composé particulier, désigné sous le nom d'*acide graphitique* (1). Ce composé renferme du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. A l'état humide, il se présente en paillettes jaunes et micacées, que la dessiccation agglomère sous forme de masses brunes et amorphes. Soumis à l'action de la chaleur, il se détruit subitement et avec production d'étincelles, en se boursouflant beaucoup : il reste une poudre noire, très-divisée, renfermant de l'hydrogène et de l'oxygène : je la désignerai sous le nom d'*oxyde pyrographitique*. Le charbon de bois et le noir de fumée ne fournissent point d'acide graphitique.

Tels sont les faits observés par M. Brodie; j'ai cru devoir les rappeler, parce qu'ils ont été l'origine de mes propres recherches. En effet, dans le cours de mes expériences sur la méthode universelle d'hydrogénation, j'ai été conduit à reprendre l'étude de l'acide graphitique. Cette étude a eu pour premier résultat l'institution d'une méthode nouvelle d'analyse immédiate, applicable à la reconnaissance des diverses variétés du carbone. J'ai appliqué ensuite cette méthode à l'examen d'une centaine de variétés de carbone préparées ou modifiées par divers procédés.

PREMIÈRE PARTIE.

Méthode pour l'analyse immédiate des diverses variétés de carbone.

Cette méthode consiste à oxyder le carbone à basse température et à examiner les produits formés. Dans ces conditions :

1° Le diamant n'est pas oxydé (2) sensiblement, même par des traitements réitérés et prolongés, et soit qu'il s'agisse du diamant ordinaire ou du diamant noir;

2° Les diverses variétés de carbone amorphe sont changées entièrement en acides humoïdes, d'un brun jaunâtre, solubles dans l'eau; les propriétés de ces acides varient suivant les carbones qui les fournissent;

3° Les diverses variétés de graphite vrai sont changées en oxydes graphitiques correspondants. Les propriétés de ces oxydes varient notablement avec la nature des graphites qui les fournissent; mais tous sont caractérisés par leur insolubilité d'une part, et surtout par

(1) Le nom d'*oxyde graphitique* conviendrait mieux, car il ne forme pas de sels.

(2) J'ai opéré sur de la poudre de diamant ordinaire et sur de la poudre de diamant noir, que MM. Halphen avaient bien voulu mettre à ma disposition, avec cette libéralité si souvent éprouvée par les savants.

leur propriété d'être décomposés brusquement et avec déflagration sous l'influence de la chaleur.

Tels sont les caractères que l'on observe, lorsqu'on oxyde une variété de carbone unique et sans mélange. Pour parvenir à ces résultats, on opère de la manière suivante.

On réduit en poudre le carbone, s'il ne l'est déjà ; on le mélange avec cinq fois son poids de chlorate de potasse, pulvérisé séparément et au préalable ; puis on incorpore peu à peu la masse avec de l'acide nitrique fumant, de façon à former une sorte de pâte. On abandonne le tout, dans une petite fiole ouverte, pendant quelques heures ; puis on chauffe vers 50 à 60 degrés, pendant trois ou quatre jours sans interruption. Au bout de ce temps, on étend la masse avec de l'eau, et on la lave par décantation au moyen de l'eau tiède (1). En général, il est nécessaire de répéter la même série d'opérations quatre, cinq, six fois et même davantage, pour arriver soit à dissoudre entièrement les carbones amorphes, soit à changer entièrement les graphites en oxydes graphitiques. Les charbons brillants et feuilletés qui se déposent aux parois d'un tube rouge, dans la destruction des composés organiques, offrent surtout une résistance prolongée, due à leur cohésion spéciale.

On peut donc distinguer les diverses variétés du carbone par l'étude spéciale de leurs produits d'oxydation. Il y a plus. D'après mes premières observations, je ne doute pas qu'une étude approfondie des mêmes produits ne conduise à séparer les graphites et les carbones amorphes en plusieurs groupes distincts. Les carbones amorphes, en particulier, même après qu'ils ont été dépouillés, par l'action du chlore, de l'hydrogène qu'ils renferment toujours, semblent retenir encore, non-seulement dans leur aspect physique, mais même dans leurs dérivés oxydés, quelque chose de la structure des composés organiques dont ils dérivent : ce qui n'a rien de surprenant, si l'on remarque que ces carbones représentent la limite extrême d'une série de décompositions graduelles, accompagnées chacune de condensations moléculaires croissantes, ainsi que je l'ai établi dans mes *Recherches sur les carbures pyrogénés* (2).

Quoi qu'il en soit de ces distinctions plus subtiles et qui réclament de nouvelles recherches, la méthode d'analyse que je propose permet de reconnaître très-nettement les trois groupes principaux qui com-

(1) Ces lavages doivent être assez prolongés pour dissoudre les sels potassiques.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. IX, p. 475.

prennent les variétés du carbone, à savoir : le diamant, les carbones amorphes et les graphites. Je propose désormais de réserver exclusivement le nom de *graphite* aux carbones qui fournissent un *oxyde graphitique* : cette dénomination se trouvera ainsi définie d'une manière précise, et qui ne donnera plus lieu aux anciennes équivoques.

La méthode d'analyse que je viens de décrire ne s'applique pas seulement aux variétés pures, mais aussi à leur mélange.

1° Soit, par exemple, un mélange de carbone amorphe et de diamant. En le traitant à plusieurs reprises par les réactifs ci-dessus désignés, on parvient à dissoudre entièrement le carbone amorphe; tandis que le diamant demeure inaltéré à la fin des expériences.

2° Soit un mélange de graphite et de carbone amorphe. Le carbone amorphe finit par être entièrement dissous, à la suite de traitements réitérés; tandis que le graphite donne naissance à un oxyde graphitique insoluble, jaune ou jaune verdâtre, et décomposable avec une sorte de déflagration. On peut détruire ensuite l'oxyde graphitique, comme il va être dit, de façon à faire disparaître à la fin la totalité du carbone mis en expérience.

3° Soit enfin un mélange de diamant, de graphite et de carbone amorphe. A la suite d'un certain nombre de traitements, le carbone amorphe finit par se dissoudre entièrement, en laissant un mélange d'oxyde graphitique et de diamant. Ce mélange ne peut pas être résolu par les dissolvants. Mais on peut isoler le diamant, comme il suit. On dessèche le mélange, puis on le chauffe dans un tube fermé par un bout; l'oxyde graphitique se détruit, en laissant de l'oxyde pyrographitique. Or, ce dernier, oxydé de nouveau par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, forme des produits solubles et une proportion d'oxyde graphitique très-inférieure à celle que l'on a détruite d'abord. En décomposant ensuite par la chaleur ce nouvel oxyde graphitique, puis en réoxydant le nouvel oxyde pyrographitique, on n'obtient plus que des traces d'oxyde graphitique. En poursuivant ainsi, au bout de trois ou quatre traitements au plus, tout l'oxyde graphitique disparaît, et il ne reste plus que la poudre de diamant.

Il ne faudrait pas confondre avec le diamant certaines poudres dures et cristallines, constituées par des silicates ou de la silice, et que j'ai observées parfois comme dernier résidu. L'emploi de l'acide fluorhydrique, combiné au besoin avec celui de l'eau et des acides nitrique et sulfurique concentré, voire même avec l'emploi du bisulfate de potasse, fait disparaître entièrement ce genre de résidu.

Tels sont les procédés que j'ai appliqués à l'étude des diverses variétés du carbone.

DEUXIÈME PARTIE.

Les oxydes graphitiques et leurs dérivés.

Les mots *carbone amorphe* et *graphite* désignent chacun un certain nombre de variétés, distinctes non-seulement par les caractères de la variété isolée, mais aussi par ceux de ses dérivés. Par exemple, les corps que l'on obtient en oxydant les divers carbones amorphes ne sont pas identiques : ils sont différents par leur teinte, par leur aptitude inégale soit à entrer en émulsion, soit à former avec l'eau des solutions précipitables par l'addition des substances salines, etc. Les carbones qui dérivent soit du coke, soit du noir de fumée, soit du charbon déposé dans les tubes, soit du charbon obtenu en décomposant la benzine par une quantité insuffisante d'acide iodhydrique à 280°, et quelques autres encore, offrent des différences de ce genre, faciles à constater. Toutefois l'état amorphe et incristallisable, l'absence de volatilité et de combinaisons définies rendent l'étude approfondie de ces composés oxydés (1) extrêmement difficile; je me bornerai donc à les signaler d'une manière générale. Je rappellerai cependant que le carbone pur, obtenu par la réaction du chlore sur le charbon de fusain au rouge-blanc, peut être ensuite oxydé par l'acide nitrique seul et changé en un composé soluble. Ce composé, traité par l'acide iodhydrique, à 280°, fournit des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, liquides et gazeux. Le carbone pur, qui l'a engendré, ne possédait pas cette propriété; mais elle appartenait à la matière charbonneuse primitive. C'est en faisant concourir ainsi les agents d'oxydation et de réduction que l'étude comparée des diverses variétés de carbone amorphe deviendra possible.

Il existe aussi plusieurs variétés distinctes de graphite; je vais en signaler spécialement trois, que j'ai réussi à caractériser, à savoir :

1° Le graphite de la plombagine naturelle; 2° le graphite de la fonte; 3° le graphite électrique, obtenu par la transformation des diverses variétés de carbone sous l'influence de l'arc voltaïque.

(1) Hatchett a observé, en 1806, une substance analogue, qu'il obtenait en traitant par l'acide nitrique diverses résines, bitumes et matières charbonneuses, substance qu'il appelait *tannin artificiel* (*Annales de Chimie*, t. LVII, p. 113). M. Chevreul ne tarda pas à démontrer que ce n'était pas là du tannin véritable, mais un produit variable suivant son origine et renfermant les éléments nitriques (*Annales de Chimie*, t. LXXIII, p. 37 et 191; 1810).

Ces trois graphites fournissent chacun un oxyde graphitique, un oxyde hydrographitique et un oxyde pyrographitique particuliers.

I. PLOMBAGINE (c'est la variété observée par M. Brodie). — 1. L'*oxyde graphitique* qui en dérive se présente, à l'état humide, sous la forme de paillettes micacées, d'un jaune pâle, insolubles dans tous les dissolvants, neutres, alcalins ou acides, et que les réactions oxydantes réitérées n'altèrent plus guère. Il ne renferme ni chlore ni azote.

Lorsqu'on le dessèche, même à la température ordinaire, il s'agglomère en plaques brunes, amorphes, tenaces, dans lesquelles la structure primitive a disparu. Ce caractère est essentiel dans l'oxyde de la plombagine, car il reparaît à la suite des diverses transformations subies par ledit oxyde. Par exemple, l'oxyde agglutiné reprend son aspect pailleté, lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse; mais il s'agglomère de nouveau et redevient brun et amorphe pendant la dessiccation. Je montrerai bientôt que les mêmes propriétés spéciales reparaissent à la suite de métamorphoses plus profondes, telles que l'hydrogénation ou la décomposition par la chaleur. Elles se manifestent aussi dans l'oxyde préparé au moyen de la plombagine purifiée par le chlore, au rouge-blanc, des traces d'hydrogène qu'elle contenait encore.

Cette dernière expérience, pour le dire en passant, lève un doute que celles de M. Brodie laissaient peut-être subsister. En voyant l'oxydation de la plombagine fournir un oxyde qui contient de l'hydrogène, et que M. Brodie représente par la formule $C^{22}H^4O^{10}$, on aurait pu se demander si cet hydrogène ne dérive pas de l'hydrogène préexistant dans la plombagine : celle-ci ne serait-elle pas, au même titre que les charbons d'origine organique, une sorte de carbure d'hydrogène à équivalent très-élevé?

2. *Oxyde hydrographitique.* — L'hydrogénation modifie profondément les caractères de l'oxyde graphitique. J'ai opéré avec l'acide iodhydrique, lequel transforme en carbures d'hydrogène tous les composés organiques, et même les matières ulmiques, la houille, le charbon de bois, etc. L'oxyde graphitique a donc été chauffé à 280° pendant plusieurs heures avec 80 parties d'acide iodhydrique (densité = 2,0). J'ai obtenu ainsi (1) un composé nouveau, l'*oxyde hydrographitique*, plus hydrogéné, mais brun, amorphe, cohérent, insoluble dans tous les dissolvants, comme le corps primitif.

(1) En même temps, il se produit un grand volume d'hydrogène, lequel renferme un demi-centième de gaz des marais. L'oxyde hydrographitique retient une quantité notable d'iode, mécaniquement ou autrement, que l'acide sulfureux n'enlève pas.

L'oxyde hydrographitique se distingue très-nettement de l'oxyde graphitique, parce qu'il a perdu la propriété de se décomposer avec déflagration et boursouflement sous l'influence de la chaleur. Traité par un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique, à trois reprises successives, il a reproduit l'oxyde graphitique qui l'avait engendré, avec toutes ses propriétés, même les plus spéciales.

Ainsi l'oxyde graphitique, traité par l'acide iodhydrique, se comporte tout autrement que les matières ulmiques et charbonneuses, auxquelles on serait porté à le comparer. Au lieu de fournir des carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$, dans les mêmes conditions d'hydrogénation, il se transforme en un hydrure aussi spécial que l'oxyde lui-même, et capable de le régénérer.

3. *Oxyde pyrographitique.* — C'est le produit que l'on obtient en détruisant par la chaleur (vers 250°) l'oxyde graphitique, opération qui doit être faite sur de petites quantités à la fois, et en ayant soin qu'aucune parcelle n'échappe à l'action de la chaleur. C'est une poudre noire, légère, floconneuse, laquelle renferme encore de l'hydrogène et de l'oxygène. M. Brodie la représente par la formule $C^{44}H^2O^8$. Dans sa formation, on s'est rapproché de l'état chimique des matières charboneuses ordinaires : je m'en suis assuré, tant par oxydation que par hydrogénation.

Traité par le mélange ordinaire de chlorate de potasse et d'acide nitrique, l'oxyde pyrographitique se dissout presque entièrement, à la façon des carbones amorphes proprement dits; il ne reproduit ainsi qu'une faible proportion d'oxyde graphitique. L'oxyde régénéré offre toutes les propriétés, même les plus spéciales, de l'oxyde graphitique primitif.

Telles sont les propriétés de l'oxyde graphitique de la plombagine. Les autres graphites forment des séries parallèles, mais non identiques.

II. Graphite de la fonte (1). — 1. L'*oxyde graphitique* de la fonte se présente en écailles jaune verdâtre, mieux développées que celles de l'oxyde de la plombagine, et qui ne s'agglomèrent en aucune façon pendant la dessiccation; elles subsistent avec une teinte jaune ou jaune verdâtre toute spéciale. Ce caractère les distingue très-nettement de l'oxyde de la plombagine, d'autant plus qu'il reparaît à la suite des métamorphoses par hydrogénation ou décomposition pyrogénée.

(1) Des forges de Niderbronn (Bas-Rhin), donné par M. Boussingault.

2. *Oxyde hydrographitique.* — L'oxyde graphitique de la fonte, chauffé avec l'acide iodhydrique à 280°, se transforme en une matière brune; mais cette matière conserve la propriété de se détruire avec boursouflement sous l'influence de la chaleur, propriété qui la distingue de l'oxyde hydrographitique de la plombagine, préparé dans des conditions tout à fait identiques. Celui de la fonte dégage en même temps une quantité d'iode très-considérable, et qui semble impliquer l'existence d'un composé iodé spécial. L'oxyde hydrographitique de la fonte, oxydé de nouveau, reproduit l'oxyde graphitique en écailles jaune verdâtre, non agglutinables par la dessiccation, et douées des mêmes propriétés que l'oxyde primitif.

3. *Oxyde pyrographitique.* — L'oxyde graphitique de la fonte se détruit par la chaleur avec une déflagration plus vive et un boursouflement plus considérable que celui de la plombagine. L'oxyde pyrographitique correspondant se dissout dans un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse d'une manière bien plus complète. Cependant il reproduit ainsi quelques écailles d'oxyde graphitique, douées exactement des mêmes propriétés que l'oxyde primitif, et distinctes de l'oxyde de la plombagine.

III. Graphite électrique. — 1. L'*oxyde graphitique* du graphite électrique offre l'aspect d'une poudre marron, laquelle ne s'agglomère pas sensiblement pendant la dessiccation. Ces caractères reparaissent, à la suite des métamorphoses par hydrogénation ou décomposition pyrogénée.

2. *Oxyde hydrographitique.* — Cet oxyde ne se décompose pas avec boursouflement sous l'influence de la chaleur, pas plus que l'oxyde de la plombagine et contrairement à l'oxyde de la fonte. Oxydé de nouveau, il reproduit un oxyde graphitique pulvérulent, de teinte marron, et qui fournit un oxyde pyrographitique non floconneux.

3. *Oxyde pyrographitique.* — L'oxyde du graphite électrique se décompose avec déflagration; mais il laisse une poussière pesante, non floconneuse, laquelle se rassemble dans un petit espace, contrairement à ce qui arrive pour les oxydes de la plombagine et de la fonte. Oxydé de nouveau, cet oxyde pyrographitique disparaît presque en totalité sauf quelques grains d'oxyde graphitique, régénéré avec ses propriétés primitives.

Voilà les distinctions que j'ai observées entre les divers graphites quelque délicates qu'elles soient, elles m'ont paru spécifiques. Une étude plus approfondie en révélera sans doute de nouvelles; mais je préfère m'attacher maintenant à un autre problème, à savoir : la trans-

formation des oxydes graphitiques dans les composés organiques proprement dits.

TROISIÈME PARTIE.

Relations entre les composés graphitiques et les composés organiques proprement dits.

Les oxydes graphitiques et leurs dérivés forment un groupe spécial, fort distinct des combinaisons ordinaires de la chimie organique : il s'agit maintenant de chercher quelles sont les relations entre ces deux ordres de composés, jusqu'à quel point elles peuvent être comparées à celles qui existent entre deux corps simples différents, enfin si elles sont explicables sans sortir du cercle des analogies tirées de l'étude des autres composés hydrocarbonés?

Dans cet ordre d'idées, le premier problème à résoudre, c'est la transformation des composés graphitiques en composés organiques ordinaires, par exemple, en carbures d'hydrogène.

Rien n'est plus facile, lorsqu'on a recours à la chaleur, aidée de l'électricité. En effet, les divers carbones et graphites se combinent directement à l'hydrogène, sous l'influence de l'arc électrique, et donnent naissance à l'acétylène. Or, l'acétylène est un véritable composé organique, capable de former directement l'éthylène, la benzine, l'acide oxalique, l'acide cyanhydrique, etc., en un mot, tous les autres composés organiques proprement dits.

On peut également former des carbures d'hydrogène avec les graphites, même en opérant par des réactions plus ménagées et à une température qui ne dépasse pas 280° degrés. Il suffit d'avoir recours au même artifice qui m'a déjà réussi pour le carbone amorphe. Au lieu d'opérer sur le carbone pur, lequel n'a pu être combiné avec l'hydrogène libre ou naissant, à basse température, on commence par oxyder le carbone, puis on fait intervenir l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique.

On forme donc d'abord les oxydes graphitiques. A la vérité, ces oxydes ne fournissent pas immédiatement des carbures d'hydrogène sous l'influence de l'hydracide, lequel se borne à les changer en des oxydes hydrographitiques, doués de propriétés spéciales. Mais les oxydes pyrographitiques, qu'il est facile de préparer en chauffant les oxydes graphitiques, sont plus voisins que ces derniers de l'état de carbone amorphe et, dès lors, plus faciles soit à oxyder, soit à hydrogéner.

En effet, en chauffant l'oxyde pyrographitique de la plombagine avec

80 parties d'acide iodhydrique à 280°, j'ai obtenu de l'hydrogène renfermant 6 centièmes de gaz de marais. Pour bien constater la nature du gaz carboné, j'ai eu recours à une méthode que j'emploie depuis plusieurs années dans les cas analogues. J'ai traité le mélange gazeux par l'alcool absolu, j'ai déterminé les quantités dissoutes, et j'ai fait l'analyse comparée du gaz non dissous et du gaz dissous, puis redégagé par ébullition : ce dernier était constitué par un mélange de 36 parties de gaz des marais et de 64 parties d'hydrogène. Un calcul convenable, fondé sur les données des expériences précédentes et sur les coefficients de solubilité, a prouvé que le carbure gazeux était bien réellement du gaz des marais, C^2H^4.

Ce carbure résulte donc de l'hydrogénation de l'oxyde pyrographitique. Cependant la totalité de la matière n'a pas éprouvé la transformation qui donne naissance au gaz des marais. Une portion considérable demeure sous la forme d'une poudre noire et charbonneuse. La composition de cette poudre est également changée; car, lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle dégage en petite quantité une vapeur inflammable qui paraît être de l'acétone. Le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse change cette poudre entièrement en produits solubles, à l'exception de 1 à 2 millièmes d'oxyde graphitique, etc.

Les oxydes pyrographitiques dérivés de la fonte et du graphite électrique se sont comportés d'une manière toute semblable à celle de la plombagine.

Tels sont les faits observés : ils montrent en même temps et la spécialité de constitution qui distingue les oxydes graphitiques des autres combinaisons organiques, et les conditions dans lesquelles cette spécialité s'efface peu à peu, de façon à rentrer dans le cadre des combinaisons ordinaires.

Cependant, il ne faudrait pas exagérer ces différences. Elles nous frappent surtout parce que nous sommes portés à comparer les oxydes graphitiques avec les composés hydrocarbonés gazeux ou volatils. Or ce n'est point là, à mon avis, le véritable terme de comparaison auquel il convient de s'adresser. Je ferai observer, d'abord, que les produits d'oxydation des graphites ne diffèrent pas absolument des produits d'oxydation des carbones amorphes. Les uns et les autres sont fixes et représentent des corps très-condensés; seulement les dérivés carboniques sont solubles et les dérivés graphitiques insolubles.

Le passage des caractères d'un groupe à ceux de l'autre devient même très-apparent lorsque l'on étudie certains composés oxydés, dé-

rivés des carbones amorphes : par exemple, les dérivés des charbons produits en traitant la benzine ou la naphtaline par l'acide iodhydrique (en proportion insuffisante et à 280°). Ces dérivés, dis-je, sont jaune foncé, amorphes et précipitables par les sels de leur solution ou émulsion aqueuse; ce sont des composés intermédiaires entre les oxydes graphitiques et les oxydes des carbones amorphes.

Les derniers oxydes eux-mêmes ressemblent beaucoup aux produits d'oxydation des matières ulmiques et des autres composés condensés analogues, composés que l'on néglige en général en chimie organique, à cause des difficultés que présente leur étude, mais qui n'en jouent pas moins un rôle essentiel dans les transformations de la tourbe, du terreau et dans la végétation elle-même.

Ajoutons d'ailleurs que les propriétés des oxydes graphitiques, quelque singulières qu'elles semblent à première vue, ne sont pourtant pas sans analogues. En effet, la décomposition brusque des oxydes graphitiques est accompagnée par ces mêmes formations d'eau et d'acide carbonique, qui accompagnent la décomposition des acides fixes et autres composés organiques très-oxygénés. Le vif dégagement de chaleur qui se produit en même temps peut être également observé, quoique avec moins d'intensité, dans la décomposition pyrogénée de certains acides fixes et des hydrates de carbone. Les houilles elles-mêmes, d'après M. Scheurer-Kestner, dégagent, en brûlant, plus de chaleur que leurs éléments.

C'est donc aux hydrates de carbone et aux matières ulmiques que l'on peut comparer avec le plus de vraisemblance les graphites, les carbones amorphes et leurs dérivés. Or, dans la série des décompositions graduelles que l'on peut faire subir aux principes organiques, toutes les fois que ces décompositions s'opèrent par condensation moléculaire, les composés bruns et ulmiques précèdent immédiatement les matières charbonneuses, qui semblent encore plus condensées, et celles-ci précèdent à leur tour les charbons proprement dits. Ce qui démontre la structure spéciale de tous ces composés, ce n'est pas seulement leur origine, mais aussi l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique. Elle reproduit en effet les carbures saturés correspondant à leurs générateurs, soit avec les matières charbonneuses elles-mêmes, soit avec les produits de leur oxydation.

Il semble donc que les diverses variétés de carbone amorphe représentent certains états polymériques du véritable élément carbone, tel qu'il existe dans les combinaisons hydrocarbonées les plus répandues.

La même conclusion me semble applicable aux divers graphites. En effet, je montrerai dans la quatrième partie que les composés du carbone les plus simples se séparent en deux groupes, selon qu'ils reproduisent, par leur décomposition, des carbones amorphes proprement dits ou bien des carbones graphites. Toutes ces substances seraient donc des polymères du véritable élément carbone, lequel n'est pas encore connu, à supposer qu'il puisse exister à l'état libre et sous une forme non condensée, comparable à celle des éléments gazeux, tels que le chlore, l'oxygène, l'hydrogène.

QUATRIÈME PARTIE.

Les états actuels du carbone.

Dans l'étude des diverses variétés qui représentent les états actuels du carbone, j'ai procédé de la manière suivante :

1° J'ai examiné les variétés usuelles du carbone;

2° Ces variétés ont été soumises à diverses influences;

3° J'ai préparé le carbone en décomposant, dans diverses conditions et par divers agents, ses combinaisons avec l'hydrogène, l'oxygène, le soufre, le chlore, l'azote, le bore, les métaux, et j'ai cherché s'il existe quelque relation entre les combinaisons du carbone et l'état du carbone élémentaire que l'on peut en séparer, en tenant compte de l'influence modificatrice des agents employés et des conditions mises en jeu dans l'acte de la séparation.

I. *Variétés usuelles et naturelles.* — 1. Le *diamant blanc* et le *diaman noir*, en poudre, n'éprouvent aucune oxydation sensible à basse température et dans les conditions que j'ai décrites.

2. La *plombagine* engendre un oxyde graphitique correspondant, comme il a été dit. Cette propriété appartient également à la plombagine privée d'hydrogène par l'action prolongée du chlore sec au rouge-blanc. Elle ne renferme dans aucun cas la moindre trace de diamant mélangé.

3. Le *graphite hexagonal*, qui cristallise dans la fonte, fournit un oxyde graphitique qui se distingue du précédent par quelques caractères, ainsi que je l'ai exposé dans la deuxième partie. Il ne renferme pas la moindre trace de diamant mélangé.

4. Le *carbone amorphe*, qui dérive du *charbon de bois* purifié par le chlore, se dissout entièrement par oxydation, sans fournir la moindre trace d'oxyde graphitique. Je rappellerai que ce carbone, étant oxydé par l'acide nitrique seul, fournit un composé brun, que l'acide iod-

hydrique change vers 280° en divers carbures saturés, liquides et gazeux, $C^{2n}H^{2n+2}$.

5. Le *coke* ordinaire, récemment calciné, se dissout entièrement par oxydation à basse température (1), à l'exception de quelques silicates, solubles ensuite dans l'acide fluorhydrique. Le composé oxydé soluble qui prend ainsi naissance se distingue par sa nuance intense, etc.

J'ai encore oxydé un autre coke, recouvert de gouttelettes métalliques, d'apparence fondues. Celui-ci a laissé une trace d'oxyde graphitique.

6. Le *charbon métallique,* préparé en décomposant la vapeur des carbures d'hydrogène dans un tube de porcelaine, résiste étrangement à l'oxydation, surtout lorsqu'il se présente en feuillets minces et brillants, d'une cohésion spéciale. Cependant, au bout de sept à huit traitements, il demeure totalement dissous. Les portions non cohérentes du charbon de tube *tachent le papier,* à la façon de la plombagine, sans fournir trace d'oxyde graphitique.

7. Mêmes résultats avec le *charbon des cornues à gaz,* employé dans la fabrication des crayons destinés à la lumière électrique. Ces crayons laissent une trace noire sur le papier. Cependant ledit charbon finit par disparaître totalement, sans laisser ni diamant ni oxyde graphitique.

8. J'ai répété les mêmes observations sur un charbon de cornue, désigné sous le nom de *graphite artificiel,* remis par M. Regnault.

Mêmes résultats négatifs avec un prétendu graphite artificiel, de même origine, remarquablement tendre et traçant, que je dois à M. Gaudin.

9. L'*anthracite* polyédrique des mines de Muzo (Nouvelle-Grenade) (2) et l'*anthracite* conchoïdale de Pensylvanie se sont dissoutes en totalité, sans laisser ni oxyde graphitique ni diamant.

10. M. Friedel a eu l'obligeance de me donner un échantillon d'une *anthracite particulière,* provenant de M. de Douhet, et supposée contenir du diamant, à cause de sa dureté spéciale. Mais cette hypothèse ne s'est point vérifiée, le corps s'étant dissous, sans même laisser d'oxyde graphitique.

On remarquera que les expériences précédentes tendent à éloigner les anthracites de la plombagine, malgré les analogies d'origine géologique.

(1) Il faut six traitements successifs : observation qui s'applique aux carbones suivants.

(2) Donné par M. Boussingault.

11. Le *noir de fumée* se dissout à la suite de traitements réitérés, en formant un acide brun, qui demeure très-longtemps en suspension dans l'eau. Il laisse une trace d'oxyde graphitique.

12. Le *noir animal* disparaît entièrement, en laissant un peu de silice.

13. La *matière charbonneuse* de la *météorite* d'Orgueil, purifiée autant que possible par les dissolvants, s'est ensuite oxydée entièrement.

II. *Influence de divers agents sur le carbone déjà formé.* — J'ai étudié l'action de la chaleur, du chlore, de l'iode, de l'oxygène, enfin celle de l'électricité.

1. Sous l'influence de la *chaleur seule*, c'est-à-dire en calcinant les graphites et les divers carbones amorphes jusqu'au rouge-blanc, dans une atmosphère d'hydrogène, je n'ai point réussi à passer d'un groupe à l'autre; seulement les carbones amorphes paraissent éprouver quelque accroissement de cohésion. L'oxyde pyrographitique, après calcination, ne fournit pas plus d'oxyde graphitique qu'il n'en produisait avant.

2. Le *chlore*, au rouge-blanc, ne change ni le charbon de bois en graphite, ni le graphite en carbone amorphe : on sait d'ailleurs que le chlore n'attaque point le carbone libre. L'*iode*, au rouge-blanc, ne change point le coke en graphite : l'iode produit au contraire, au rouge, cette transformation sur le carbone naissant, comme il sera dit plus loin.

3. L'action de l'*oxygène* est plus compliquée. En effet, elle donne lieu à la fois à une élévation extrême de température et à une formation d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. On peut étudier le carbone soumis à cette double influence en allumant dans un jet d'oxygène un crayon de charbon de cornue, préalablement chauffé au rouge.

Dès que la pointe est en pleine incandescence, on l'éteint brusquement en la plongeant dans l'eau froide. On détache ensuite le bout extrême du crayon, en se bornant, autant que possible, à la portion qui a été chauffée le plus fortement. Le charbon ainsi traité n'est plus constitué uniquement par du carbone amorphe : il renferme maintenant une petite quantité de graphite, formé sous la double influence de la chaleur et de l'oxydation.

Les mêmes influences s'exercent dans les *combustions incomplètes*, lorsque le noir de fumée prend naissance. Or j'ai précisément observé la présence d'une trace de graphite dans le noir de fumée. J'attribue

à la même cause la présence d'une trace de graphite dans certains cokes (1).

Ces divers résultats méritent, à mon avis, d'autant plus d'attention que des phénomènes analogues ont peut-être joué un rôle dans la formation naturelle du graphite. En général et jusqu'ici on a attribué une origine pareille au graphite et à l'anthracite. Mais il résulte de mes observations que la décomposition spontanée des débris organiques, même avec le concours de la chaleur rouge, ne fournit point de plombagine. L'origine de ce dernier corps réclame une explication spéciale. Je proposerai la suivante : L'inflammation des combustibles carbonés, dans des circonstances analogues à celles que je viens de signaler, a pu donner lieu à la formation d'une certaine proportion de graphite, mêlé avec beaucoup de charbon amorphe. Ce dernier, plus oxydable à basse température, aurait disparu peu à peu ; tandis que le graphite aurait subsisté, à l'état pulvérulent et sous forme de plombagine. C'est aux géologues d'apprécier le mérite de cette explication.

4. Nulle influence n'est plus digne d'intérêt que celle de l'*électricité*. J'ai examiné, par la nouvelle méthode d'analyse, les pôles de charbon qui servent à transmettre la lumière électrique. On sait que, sous cette influence, le charbon se réduit en vapeur, et passe du pôle positif, qui s'amincit de plus en plus, au pôle négatif, qui se recouvre d'une masse spongieuse. J'ai soumis à l'oxydation la poudre de charbon recueillie en râclant un grand nombre de charbons qui avaient servi à produire la lumière électrique, et j'ai obtenu de grandes quantités d'oxyde graphitique. Cet oxyde graphitique et, par conséquent, le graphite électrique ne sont identiques ni avec ceux de la fonte, ni avec ceux de la plombagine.

Le changement qui se produit ici sur le charbon amorphe des cornues à gaz peut être également observé sur le diamant. On sait en effet que, d'après M. Jacquelain, le diamant placé dans l'arc voltaïque se change en une sorte de coke. J'ai pu examiner les échantillons mêmes qui avaient servi autrefois aux expériences de la Sorbonne : la matière charbonneuse soumise à l'oxydation s'est changée en oxyde graphitique, de la même variété que celui du charbon de cornue.

Il était dès lors probable que les charbons qui ont éprouvé l'action de l'arc voltaïque ne devaient pas contenir de diamant ; c'est ce dont je me suis assuré avec soin, et sur des quantités notables de ma-

(1) L'existence du fer peut aussi jouer un certain rôle.

tière (1) : il n'y avait point la moindre trace de diamant dans ces échantillons.

La formation du graphite électrique n'a pas lieu indifféremment aux deux pôles. Les pôles négatifs, épaissis par le transport du carbone, ont seuls fourni une grande quantité d'oxyde graphitique; tandis que les pôles positifs correspondants, amincis par le même phénomène, n'en contenaient que des traces; encore étaient-elles dues probablement à la séparation, nécessairement imparfaite, du carbone qui se dépose sur les pôles pendant l'acte de la lumière électrique.

Cependant la transformation en graphite n'exige pas la volatilisation préalable du carbone. En effet les capsules de charbon de sucre, ramollies par le feu d'une pile de 600 éléments, ont été retrouvées en grande partie changées en graphite au pôle négatif.

III. *Carbone dégagé de ses diverses combinaisons.* — J'ai extrait le carbone de ses combinaisons avec l'hydrogène, le chlore, le soufre, l'azote, l'oxygène, le bore, les métaux, en variant autant que possible les conditions de cette séparation.

1. *Combinaisons hydrocarbonées.* — Je les ai décomposées par la chaleur seule, par l'étincelle électrique, par le chlore, par l'oxygène, etc.

Chaleur. — Les carbures d'hydrogène, décomposés par le passage de leur vapeur au travers d'un tube rouge, fournissent du carbone amorphe doué d'un éclat métallique dans la partie qui adhère aux parois du tube, tandis que la portion centrale est pulvérulente et tache le papier. L'une et l'autre portions se dissolvent dans le réactif oxydant; mais la portion métallique, plus cohérente, exige un grand nombre de traitements.

Le charbon fourni par les carbures benzéniques ne diffère pas à cet égard du charbon des autres carbures. Rappelons encore ici les faits semblables relatifs au charbon de cornue, au charbon de bois et au coke.

Etincelle électrique. — J'ai examiné le charbon précipité par l'étincelle, dans la décomposition du gaz des marais. Il était formé de carbone amorphe, avec une petite quantité de graphite. Je pense que le carbone amorphe était dû à l'action décomposante propre de la chaleur, et le graphite à celle de l'électricité. On sait en effet que ces deux causes concourent dans la réaction de l'étincelle; or on a vu précé-

(1) Provenant des expériences faites par Despretz, avec une pile de 600 éléments, sur le charbon de sucre.

demment que l'électricité transforme le carbone amorphe en graphite électrique.

Chlore. — J'ai précipité le carbone du gaz des marais au moyen du chlore : c'était du carbone amorphe, comme celui que fournit la chaleur.

Iode et acide iodhydrique. — La benzine, la naphtaline et divers autres carbures, chauffés à 280° pendant plusieurs jours et avec une proportion d'hydracide insuffisante pour les saturer d'hydrogène, fournissent une matière charbonneuse spéciale, qu'il m'a paru intéressant d'examiner à cause de la basse température qui préside à sa formation. Les matières charbonneuses de la benzine et de la naphtaline se comportent toutes deux de la même manière : elles se dissolvent aisément dans l'agent oxydant, en formant un composé jaune-brun, très-émulsionable, facile à précipiter par l'addition d'un sel, en un mot, plus voisin qu'aucun autre de l'état des oxydes graphitiques, sans pouvoir cependant leur être assimilé.

Le charbon de la benzine conserve cette faculté, même après avoir été calciné au rouge blanc dans l'hydrogène; mais il n'acquiert point par là la propriété de fournir un oxyde graphitique véritable.

J'ai soumis à une étude spéciale les produits que l'on obtient en oxydant par l'acide nitrique pur le charbon de la benzine. Ces produits se dissolvent dans l'acide nitrique concentré; mais si l'on étend d'eau, il se précipite une résine brune, tandis qu'une substance analogue reste en dissolution. La première, desséchée, devient brune et fragile; elle déflagre à la façon des oxydes graphitiques; mais elle renferme les éléments nitriques. J'ai traité séparément par l'acide iodhydrique à 280° cette résine insoluble, ainsi que la matière soluble, et j'ai reproduit des carbures gazeux, fort abondants, et un peu de carbures liquides.

Le contact simultané de l'iode et de l'acide iodhydrique, à 280°, ne détermine donc ni la formation du graphite, ni celle d'un charbon transformable en graphite par la calcination.

Mais il en est autrement des mêmes corps agissant à une température plus élevée. En effet, le charbon obtenu par la décomposition de l'éther iodhydrique dans un tube rouge renferme une quantité considérable de graphite, transformable par l'oxydation en un oxyde analogue à celui du graphite électrique. L'iode offre donc, à l'égard du carbone naissant et à cette température, la même aptitude modificatrice, en vertu de laquelle l'iode change si aisément le phosphore ordinaire en phosphore rouge et le soufre fondu en soufre insoluble.

Ces états du soufre et du carbone sont précisément ceux qu'affectent les mêmes éléments, obtenus par la décomposition de leurs composés chlorurés.

Oxygène. — Le noir de fumée représente le carbone précipité par combustion incomplète, phénomène dans lequel la chaleur concourt avec l'oxydation. On a vu plus haut que c'était du carbone amorphe avec une trace de graphite. J'attribue le premier à l'action de la chaleur, le second à l'oxydation effectuée à une haute température.

J'ai encore examiné la matière charbonneuse qui se produit par la combustion lente de l'acétylure cuivreux (1) à la température ordinaire. Elle s'est dissoute entièrement par l'oxydation.

2. *Chlorure de carbone.* — J'ai décomposé dans un tube rouge la vapeur du perchlorure de carbone, C^2Cl^4. La matière charbonneuse obtenue était un mélange de carbone amorphe, avec une quantité assez considérable de graphite. Le chlorure de carbone ne fournit donc pas le même carbone que le gaz des marais, malgré l'analogie des formules C^2H^4 et C^2Cl^4.

3. *Sulfure de carbone.* — Le sulfure de carbone se décompose dans un tube rouge, en fournissant du carbone en feuillets minces et cohérents. Ce carbone renferme beaucoup de graphite; cependant il ne tache pas le papier.

4. *Azoture de carbone.* — Au contraire, le cyanogène, décomposé par l'étincelle, n'a fourni pour ainsi dire que du carbone amorphe, avec une trace de graphite. J'attribue cette trace à l'influence propre de l'étincelle.

5. *Acide carbonique.* — J'ai décomposé le carbonate de soude, en le chauffant avec du phosphore. Le carbone ainsi obtenu est noir et léger; l'acide iodhydrique ne l'attaque pas à 280°. Il se dissout par oxydation, en laissant un peu d'oxyde graphitique. On peut donc le regarder comme un mélange de carbone amorphe et de graphite.

J'ai fait aussi réagir le sodium au rouge sur le carbonate de soude. En reprenant la masse par l'eau tout se dissout, sauf une petite quantité de carbone, qui est formée en grande partie de graphite.

6. *Carbure de bore.* — On sait que M. H. Sainte-Claire Deville a désigné sous le nom de *bore adamantin* une variété de bore cristallisé, dure et brillante, laquelle renferme quelques centièmes de carbone. Il est

(1) Préparé avec l'acétylène formé sous l'influence de l'arc électrique et au moyen des éléments. Au bout de quelques années de conservation, j'ai séparé au moyen de l'acide chlorhydrique la matière charbonneuse qui avait pris naissance.

facile d'extraire le carbone, en traitant le bore par un courant de chlore sec à la température rouge. J'ai opéré cette extraction à deux températures très-différentes, savoir : à une température inférieure à celle du ramollissement du verre et à une température voisine de la fusion de la porcelaine. Dans un cas comme dans l'autre, le carbone était constitué par du graphite, transformable en oxyde graphitique et ne renfermant pas la plus légère trace de diamant. La seule différence entre les deux essais, c'est que le graphite préparé vers le rouge sombre était amorphe ; tandis que le graphite préparé au rouge blanc était cristallisé, sous cette forme hexagonale bien connue des minéralogistes.

Le dernier carbone s'était déposé en partie à quelque distance de la place où le bore avait été placé d'abord : phénomène de transport qui est dû probablement à la formation temporaire d'un chlorure double de carbone et de bore. Quelques-uns des cristaux, par suite du développement inégal de leurs arêtes, offraient d'une manière frappante sous le microscope des apparences d'octaèdres tronqués, capables d'induire en erreur un esprit prévenu. Observés sur place, c'est-à-dire sur la surface où ils se sont déposés, ces cristaux présentent un éclat et un miroitement singulier, que l'on n'attendrait point d'une substance telle que le graphite. Cependant, la forme de ces cristaux, examinée de plus près, ainsi que leur transformation en oxyde graphitique, ne laissent place à aucun doute.

7. *Carbure de fer.* — On sait que le graphite se sépare de la fonte en lames cristallines. J'ai également examiné le carbone combiné dans le fer. Il a été extrait de la fonte blanche par deux procédés distincts, à savoir : par l'action du chlore au rouge sombre et par l'action du bichlorure de mercure (procédé de M. Boussingault).

Le carbone ainsi obtenu est constitué dans les deux cas par un mélange de carbone amorphe (prédominant) avec un peu de graphite. Il serait intéressant de savoir s'il n'existe pas quelque relation entre les propriétés diverses des fontes ou des aciers et la nature amorphe ou graphitique du carbone qui s'y trouve à l'état de combinaison : je me propose de poursuivre mes recherches sur ce point.

En résumé, le carbone séparé des carbures d'hydrogène par l'action de la chaleur ne renferme pas trace de graphite ; tandis que le carbone séparé du sulfure et du chlorure de carbone par l'action de la chaleur, ou du bore par l'action du chlore, renferme une proportion considérable de ce même graphite. Le carbone séparé de l'acide carbonique (uni à la soude) ne peut pas être obtenu dans des conditions

aussi simples et dépourvues de complications secondaires : sauf cette réserve, on a vu que ce carbone, isolé soit au moyen du phosphore, soit au moyen du sodium, renferme aussi une certaine proportion de graphite. Il en est de même du carbone, séparé des composés organiques dans la combustion incomplète, c'est-à-dire avec le concours de la chaleur et de l'oxydation.

Il résulte, je crois, de ces observations que le carbone, en sortant des combinaisons hydrogénées, prend de préférence l'état de carbone amorphe : tandis que le carbone, en sortant de ses combinaisons avec le chlore, le soufre, le bore et, peut-être, l'oxygène, avec le concours de la température rouge, offre une certaine tendance à prendre l'état de carbone-graphite. J'ai déjà signalé une opposition analogue entre les divers états du soufre dégagé de ses combinaisons (1). Ajoutons enfin que les carbones graphites et les carbones amorphes semblent représenter, non les états divers du carbone lui-même, tels qu'ils existeraient dans ses composés, mais certains états polymériques correspondants de cet élément.

Composition comparée du salin du suint de mouton et de la sueur humaine, par M. S. CLOËZ.

On doit à Vauquelin les premières recherches sur la composition chimique du suint. Cette matière, considérée d'abord comme formée en grande partie d'un savon à base de potasse, auquel s'ajoutent de petites quantités de sels alcalins, acétate, carbonate, chlorures, etc., a en réalité une composition très-complexe ; d'après M. Chevreul, on en peut extraire en effet une trentaine de substances différentes, au nombre desquelles se trouvent dix sels de potasse.

Les expériences de Vauquelin ont pu suggérer l'idée de l'utilisation du suint comme source de potasse ; plusieurs passages de son mémoire inséré au tome XLVII des anciennes *Annales de chimie* ne doivent laisser aucun doute à cet égard.

M. Chevreul, de son côté, a donné des indications précises sur la nature des sels contenus dans le suint ; mais on ne trouve dans le résumé de ses recherches aucune mention sur le parti qu'on peut tirer de ces sels comme source de potasse.

Quarante ans après la publication du mémoire de Vauquelin, en

(1) *Leçons professées devant la Société chimique de Paris en 1864*, p. 176. — Je prendrai la liberté de renvoyer à ces Leçons les personnes qui seraient curieuses de connaître le résumé définitif de mes observations et de mes opinions sur le soufre.

1847, M. Evrard a pris un brevet pour des procédés propres à utiliser les produits provenant du dégraissage des laines, et parmi ces produits se trouve précisément le carbonate de potasse.

Douze ans plus tard, en 1859, MM. Maumené et Rogelet ont réalisé pratiquement l'utilisation des eaux provenant du désuintage des laines comme source de potasse pure. C'est une branche d'industrie intéressante qui peut prospérer dans quelques localités où le lavage des laines se fait sur une grande échelle.

Dans une notice sur la nature de la partie soluble du suint, et sur l'industrie des potasses qu'on en tire (1), MM. Maumnée et Rogelet ont admis, comme fait certain et démontré, l'absence de la soude dans le suint pur.

Cette opinion, fondée, chez les auteurs, sur les résultats obtenus en appliquant tous les procédés connus pour la recherche de la soude et sa séparation de la potasse, mérite la plus grande attention.

En général, les moutons se nourrissent principalement de plantes à potasse; on sait qu'ils recherchent et mangent avec avidité plusieurs petites espèces de *rumex* contenant de l'oxalate acide de potasse; mais à défaut de ces plantes, ils en trouvent d'autres qui contiennent, outre la potasse, une certaine quantité de soude.

Or, d'après les idées reçues, les sels de soude mêlés aux aliments sont assimilés comme les sels de potasse. Ils arrivent donc ensemble dans la circulation pour être secrétés ensuite, soit par la peau dans le liquide de la transpiration, soit par les reins dans la secrétion urinaire.

De ces deux modes d'élimination, y en aurait-il un chez le mouton consacré exclusivement aux sels de potasse ? L'opinion de M. Maumené sur l'absence de la soude dans le salin du suint conduirait nécessairement à cette conclusion vraiment importante au point de vue physiologique. Or, si le fait était vrai pour le mouton, il devrait se présenter aussi chez l'homme, c'est-à-dire que la sueur humaine ne devrait pas contenir de sels de soude. Mais on sait d'une manière certaine qu'il existe du chlorure de sodium avec d'autres sels de soude dans l'excrétion sudorique de l'homme. On est donc autorisé *a priori* à considérer la présence de la soude dans le suint comme très-probable, et si cet élément ne s'y trouve relativement qu'en faible proportion, c'est que l'animal se nourrit essentiellement de plantes contenant beaucoup de sels de potasse et très-peu de sels de soude.

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 472.

Pour démontrer qu'il en est ainsi, il m'a suffi d'analyser comparativement le suint des moutons pâturant dans les prés salés et celui des animaux de même espèce nourris loin de la mer. J'ai trouvé dans ces conditions une différence notable dans les proportions relatives de soude et de potasse, et je crois pouvoir affirmer en outre l'existence normale et constante des sels de soude dans toute espèce de suint.

Les toisons des moutons dont j'ai examiné le salin ont été coupées à la fin du mois de mai 1868; on les a lavées immédiatement à l'eau distillée; le liquide obtenu clarifié par le repos a été soumis à l'évaporation; il a laissé un résidu noir extractiforme, qui a été calciné au rouge et transformé en salin par le procédé ordinaire.

La précipitation de la potasse a été faite par le chlorure de platine, dans une liqueur alcoolique; après douze heures de repos, le liquide séparé du précipité de chlorure double a été additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique pur et évaporé à une douce chaleur dans une capsule en platine; on a repris par l'eau le résidu calciné non adhérent aux parois de la capsule, et l'on a dosé finalement la soude à l'état de sulfate.

En donnant les résultats numériques des analyses du salin, j'indiquerai sommairement l'origine de chaque toison comme localité plus ou moins rapprochée de la mer; j'y joindrai les nombres représentant les poids avant et après le lavage.

N° 1. — *Laine d'un mouton pâturant dans la Mallière ou prés salés de la baie de Somme à Pinchefalise.*

Poids de la toison en suint	2k.,275
Après lavage et dessiccation	1 ,590

Perte p. % = 30,11

Composition du salin.

Carbonate de potasse	84,80
Sulfate de soude	4,65
Chlorure de sodium	10,45
	99,90

Le rapport de la soude à la potasse = 131/1000.

N° 2. — *Laine d'une brebis du même troupeau.*

Poids de la toison en suint	2k.,475
Après lavage et dessiccation	1 ,740

Perte p. % = 29,69

Composition du salin.

Carbonate de potasse	85,27
Sulfate de soude	4,33
Chlorure de sodium	9,75
	99,35

Le rapport de la soude à la potasse = 130/1000.

N° 3. — *Laine d'un mouton pâturant sur les terrains incultes et les rideaux de galets rejetés par la mer à Hautebut.*

Poids de la toison en suint	3k·,250
Après lavage et dessiccation	2 ,000

Perte p. % = 38,46

Composition du salin.

Carbonate de potasse	88,65
Sulfate de soude	3,40
Chlorure de sodium	7,83
	99,88

Le rapport de la soude à la potasse = 93/1000.

N° 4. — *Laine d'un mouton pâturant sur les digues et dans les champs cultivés formés par la laisse de mer à Cayeux.*

Poids de la toison en suint	5k·,750
Après lavage et dessiccation	3 ,620

Perte p. % = 37,21

Poids du suint desséché à 100°	858gr·	= 15	p. %
Poids du salin fondu	359gr·,7 =	6,25	p. %

Composition du salin.

Carbonate de potasse	87,14
Sulfate de potasse	3,81
Sulfate de soude	0,42
Chlorure de sodium	8,57
	99,94

Rapport de la soude à la potasse = 77/1000.

N° 5. — *Laine d'un mouton pâturant dans les bas champs et sur les digues du terroir de Sallurelle, près de la baie de Somme.*

Poids de la toison en suint	5k·,000
Après lavage et dessiccation	3 180

Perte p. 0/0 = 36,4

Composition du salin.

Carbonate de potasse	87,02
Sulfate de potasse	4,06
Sulfate de soude	0,52
Chlorure de sodium	8,41
	100,01

Rapport de la soude à la potasse = 76/1000.

N° 6. — *Laine d'un mouton pâturant sur les talus gazonnés et les hauts champs cultivés du terroir de Woignerue, à 2 kilom. de la mer.*

Poids de la toison en suint	3k.,620
Après lavage et dessiccation	2 ,170

Perte p. % = 40

Composition du salin.

Carbonate de potasse	87,27
Sulfate de potasse	3,59
Sulfate de soude	0,68
Chlorure de sodium	8,27
	99,81

Rapport de la soude à la potasse = 76/1000.

N° 7. — *Laine d'un mouton du troupeau de M. Boulanger à Routiauville, près de Saint-Valery-sur-Somme.*

Poids de la toison en suint	7k.,100
Après lavage et dessiccation	4 ,280

Perte p. % = 39,72

Poids du suint desséché à 100°	978gr.,75	= 14 p. %
Poids du salin fondu	446 ,25	= 6,28 p. %

Composition du salin.

Carbonate de potasse	86,65
Sulfate de potasse	5,04
Sulfate de soude	0,28
Chlorure de sodium	7,98
	99,95

Rapport de la soude à la potasse = 70/1000.

N° 8. — *Laine d'un mouton élevé et nourri au Pommereuil (Nord), à 145 kilom. environ de la mer.*

Composition du salin.

Carbonate de potasse	88,58
Sulfate de potasse	5,76
Chlorure de potassium	1,20
Chlorure de sodium	4,42
	99,96

Rapport de la soude à la potasse = 36/1000.

Ici la quantité de soude est minime ; cependant elle est encore supérieure à celle qu'on trouve dans certaines graminées mangées par les moutons.

N° 9. — *Composition du salin de la sueur humaine.*

En traitant par de l'eau distillée tiède un gilet de flanelle imprégné du liquide sudorique à la suite d'un exercice violent, j'ai obtenu un produit dont l'analyse a fourni des résultats faciles à prévoir et entièrement conformes à notre manière de voir, c'est à dire que la proportion de soude qui s'y trouve comprend pour ainsi dire la quantité de sel marin ajoutée aux aliments.

Ce salin contient :

Carbonate de potasse	31,82
Sulfate de potasse	11,76
Chlorure de potassium	16,02
Chlorure de sodium	38,54
	98,14

Rapport de la soude à la potasse = 535/1000.

En résumé et comme conclusion, il paraît bien démontré d'abord que la soude existe constamment dans le suint du mouton comme dans la sueur de l'homme, et, en second lieu, que la quantité de cet alcali est toujours en rapport avec celle qui existe dans les aliments.

Note sur les proportions relatives des alcalis dans la cendre de diverses plantes, par M. S. CLOËZ.

L'expérience a démontré depuis longtemps que la nature du sol exerce une influence sensible sur la quantité relative des éléments norganiques constituant les cendres des végétaux qu'on y cultive. On

a constaté qu'en général *une même espèce de plante venue dans des sols de composition différente, laisse, par l'incinération, un résidu variable par la quantité et par la naturel de ses éléments.*

On admet en outre comme un fait bien établi que *des plantes d'espèces diverses, récoltées dans un même sol, fournissent des cendres de composition différente;* l'on est ainsi conduit à penser que les végétaux font une espèce de choix parmi les substances assimilables existant dans le sol; mais on ignore jusqu'à présent, il faut le reconnaître, dans quelles limites ce choix peut se faire : on est donc en droit de se demander s'il ne serait pas possible de changer, pour ainsi dire, le régime d'une plante, en remplaçant peu à peu un ou plusieurs de ses éléments inorganiques par d'autres principes analogues, en substituant, par exemple, la potasse à la soude, la chaux à la magnésie, ou réciproquement.

J'ai fait comparativement, à ce point de vue, des essais sur plusieurs espèces de plantes, cultivées dans le sol d'alluvion formé par la mer à l'embouchure de la Somme, ou croissant naturellement dans les terrains salés, dans les sables des dunes et sur les bancs de galets rejetés par la mer.

La plupart de ces plantes, en général très-robustes, végètent également bien loin de la mer; elles se trouvent ainsi dans les conditions les plus favorables pour servir à élucider le sujet qui nous occupe.

D'ailleurs les essais doivent être variés, nombreux et continués pendant un très long temps, pour donner des résultats certains. La question, envisagée dans sa généralité, est complexe; son importance actuelle, eu égard à l'emploi du sel marin en agriculture et des substances inorganiques comme engrais, exige une grande attention dans la manière de la traiter et de la résoudre.

Les terrains endigués formés par la laisse de mer sont d'une fertilité extraordinaire. On y récolte abondamment du blé, de l'orge, de l'avoine, du trèfle, de la luzerne, etc.; le colza s'y développe avec une vigueur remarquable; il en est de même de la moutarde noire. La première de ces deux plantes peut être cultivée plusieurs années consécutives dans les sols nouvellement conquis sur la mer; elle sert, pour ainsi dire, à les désaler.

Parmi les plantes que j'ai récoltées en 1868 dans les environs de Cayeux se trouvent :

1° Un pied de chou marin (*Crambe maritima*) pris sur les bancs de galets à Hautebut, le 24 septembre;

2° Des tiges de pois maritime (*pisum maritimum*), recueillies aussi sur les galets à la pointe de Hourdel, le 26 septembre;

3° De la moutarde noire, récoltée le 28 juin au Hourdel, dans de la laisse de mer en culture depuis 10 ans;

4° Du blé encore vert, dont les grains commençaient à peine à se former, pris le même jour que la moutarde et dans le même terrain.

Je me suis procuré en outre, au Muséum, grâce à l'obligeance de M. Decaisne, un pied vigoureux de chou marin cultivé dans le carré des plantes utiles. Antérieurement, en 1866, j'avais récolté dans le terrain de la rue Cuvier, dépendant aussi du Muséum, plusieurs tiges de moutarde noire.

Ce sont les cendres de ces diverses plantes que j'ai eu d'abord à examiner.

Pour incinérer un végétal il faut quelques précautions, surtout quand on cherche à évaluer la portion relative des alcalis. L'essentiel est d'éviter la perte des chlorures alcalins par volatilisation; à cet effet, on opère l'incinération à une température peu élevée. Voici la marche que j'ai suivie et que je crois pouvoir conseiller après une longue pratique et de nombreux essais.

On place environ 150 à 200 grammes de la plante desséchée dans une grande capsule plate en platine, de 20 centimètres de diamètre, et on fait arriver dans la masse plusieurs petits jets de gaz enflammé; la carbonisation de la tige se fait progressivement. Pour certaines plantes le produit de la combustion devient parfaitement blanc, mais le plus souvent il reste noir. On traite ce produit par l'eau bouillante, à plusieurs reprises, et l'on jette le tout sur un filtre lavé; la partie soluble contient des sels alcalins, magnésiens, des chlorures, sulfates, phosphates, etc.; il faut évaporer lentement la liqueur à sec, en évitant les projections. Quant à la partie insoluble noire restée sur le filtre, on la dessèche d'abord, puis on achève sa combustion dans une capsule en platine à la haute température produite par une bonne lampe à gaz.

La partie soluble des cendres, desséchée ou fondue, porte le nom de *salin*. La partie insoluble renferme des sels terreux, des oxydes métalliques de la silice et quelquefois aussi du sable étranger à sa composition; on doit analyser à part le salin et la partie insoluble des cendres.

Il est nécessaire, dans toutes les expériences comparatives, de se placer dans des conditions semblables et d'opérer toujours de la même

manière. J'ai eu soin de suivre ce précepte dans l'analyse du salin des plantes. Mon but principal étant de déterminer le rapport exact entre la soude et la potasse, je me suis cru obligé de doser directement chacun de ces éléments, après m'être assuré que l'évaluation par différence donne en général des résultats inexacts malgré les plus grandes précautions.

L'analyse complète du salin ne présente d'ailleurs aucune difficulté sérieuse; cependant, quand ce produit contient à la fois des sels alcalins, de la magnésie et de l'acide phosphorique, le traitement par l'eau de baryte peut occasionner une perte notable des alcalis, retenus par le phosphate de magnésie, probablement par affinité capillaire, comme il arrive dans un grand nombre de cas signalés par M. Chevreul, où des substances solubles sont retenues énergiquement par des corps insolubles, sans qu'il y ait combinaison réelle. Ce qui me fait croire qu'il en est ainsi, et qu'il n'y a pas formation d'un phosphate double alcalino-magnésien insoluble, c'est qu'en prolongeant le lavage du précipité pendant longtemps, après le moment où il ne pourrait plus rien céder à l'eau, on finit par retrouver une partie des alcalis.

Dans ces conditions, l'acide phosphorique doit être séparé d'abord et dosé si l'on veut à l'état de phosphate de fer, en ajoutant à la dissolution un poids connu de fer pur dissous dans l'eau régale, et précipitant par l'ammoniaque.

La séparation des alcalis a été faite toujours par le chlorure de platine, en présence de l'alcool; seulement, pour séparer la soude du platine employé en excès et la doser ensuite directement, j'ai eu recours à un moyen simple, qui pourra, à mon avis, être employé avantageusement.

Après avoir ajouté à la solution natroplatinique quelques gouttes d'acide sulfurique pur, on la soumet à l'évaporation dans une capsule en platine à une douce chaleur, de manière que le liquide n'entre pas en ébullition.

Quand l'acide sulfurique ajouté en excès commence à se volatiliser, on peut augmenter la chaleur et l'on porte finalement la température au rouge vif, pour amener la soude à l'état de sulfate neutre.

Le platine revivifié forme une couche non adhérente à la capsule; on le traite par l'eau chaude et l'on dose la soude, après filtration et évaporation, à l'état de sulfate.

Ce procédé permet encore de s'assurer de la pureté du sel de soude,

en l'examinant au microscope à la lumière polarisée, et en exposant les cristaux hydratés à l'air sec où ils ne tardent pas à s'effleurir.

Voici maintenant les résultats des analyses qui ne se rapportent, je le répète, qu'au salin ou à la partie soluble des cendres :

Composition comparée du salin du chou marin :

	Du bord de la mer.	Du Muséum.
Chlorure de sodium	49,6	7,9
— de potassium	26,2	8,3
Sulfate de potasse	20,1	78,0
— de chaux	3,2	4,8
	99,1	98,9
Rapport de la soude à la potasse :	960/1000	89/1000

Composition comparée du salin de la moutarde noire :

	Du Hourdel.	Du Muséum.
Carbonate de potasse	22,9	60,36
Sulfate de potasse	47,8	24,30
Chlorure de potassium	10,2	4,21
Chlorure de sodium	18,0	10,06
	98,9	99,03
Rapport de la soude à la potasse :	200/1000	96/1000

En ne considérant d'abord que ces résultats, on voit que pour une même plante, ayant végété dans des sols de composition différente, le rapport entre les quantités de soude et de potasse est très-variable; pour le chou marin, par exemple, il descend de 0,960 à 0,089, soit approximativement de 10 à 1.

Pour la moutarde la différence est moindre, le rapport varie de 0,200 à 0,096 ou environ de 2 à 1.

La comparaison de ces analyses conduit à une conséquence importante au point de vue de l'emploi des sels minéraux en agriculture, *c'est qu'il est impossible de connaître d'après l'analyse de la cendre d'une plante la nature et la quantité des substances salines nécessaires à son développement.*

On ne doit cependant pas admettre prématurément que les plantes puisent indifféremment par leurs racines les substances salines dans la proportion où ces substances se trouvent en dissolution dans les eaux du sol. L'analyse du salin du blé récolté au Hourdel, dans le même sol où a végété notre moutarde noire, présente, sous ce rapport, des résultats intéressants, qui tendent à confirmer les vues de M. Peligot sur le rôle de la soude dans la végétation.

Composition du salin du blé récolté dans de la laisse de mer au Hourdel :

Silice	18,0
Chlorure de sodium	2,8
— de potassium	29,4
Potasse	32,8
Magnésie	0,7
Acide phosphorique	14,7
— sulfurique	0,4
	98,8

Rapport de la soude à la potasse = 29/1000.

Dans le salin de la moutarde noire, nous avons trouvé le rapport de la soude à la potasse égal à 200/1000, c'est-à-dire sept fois plus grand. La conclusion à tirer de ce fait est nette et évidente; elle se trouve énoncée au commencement de cette note sous forme de proposition générale.

Je donne pour terminer les résultats de l'analyse du pois maritime, récolté au bord de la mer. La croissance de cette plante dans un sol non salé paraît lente; les tiges sont très-grêles et les feuilles espacées, peu épaisses. J'espère cependant obtenir cette plante au Muséum en quantité suffisante pour faire l'analyse de son salin et comparer sa composition à la suivante :

Composition du salin du pois maritime récolté au Hourdel sur les bancs de galets :

Chlorure de sodium	38,1
Carbonate de potasse	41,4
Sulfate de potasse	1 9,2
	98,7

Le rapport de la soude à la potasse = 400/1000.

Il est plus de moitié moindre que dans le salin du chou marin, bien que les conditions de la végétation et la composition du sol soient tout à fait semblables pour les deux plantes.

Sursaturation et dissolution,

par **M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.**

Je lis dans les *Comptes rendus* du 19 avril une intéressante note de M. Dubrunfaut (1) sur la théorie de la sursaturation et de la dissolution.

(1) Cette note de M. Dubrunfaut, ainsi que celle du 24 mai, du même auteur, paraîtra dans notre prochain numéro. (*Réd.*)

J'avais depuis longtemps déjà adressé à l'Académie des sciences (1) une théorie sur les mêmes sujets; je désirais attendre pour la publier dans son ensemble d'avoir accumulé un plus grand nombre d'expériences; aussi, dans les notes imprimées au *Bulletin de la Société* ainsi qu'aux *Annales de chimie* et aux *Comptes rendus*, je n'avais fait que citer les expériences sans aborder la partie théorique qui m'avait cependant guidé dans mes recherches; je crois toutefois indispensable d'en parler aujourd'hui, puisque la question est publiquement soulevée par M. Dubrunfaut et que je ne puis partager toutes les idées de ce savant.

Si la Société veut bien me le permettre, je lui soumettrai maintenant quelques remarques sur les points traités par M. Dubrunfaut, et plus tard, lorsque j'aurai sous la main les documents nécessaires, j'aurai l'honneur de lui communiquer un exposé complet de la théorie dont j'avais présenté les éléments à l'Académie en 1866.

1. M. Dubrunfaut admet que le sulfate de soude en solution existe sous la forme $NaO,SO^3,7HO$.

Je crois au contraire que le sel dissous ne se trouve pas plus avec 7Aq, qu'à 10Aq, ou qu'anhydre, mais qu'il existe sous tous ces états et sous tous ceux, connus ou non, dont l'existence est possible à la température et dans les conditions physiques de l'expérience.

La coexistence de plusieurs hydrates dans une solution ne me paraît pas plus difficile à comprendre que les réactions éthérées.

2. M. Dubrunfaut s'appuie, pour admettre l'existence du seul hydrate à 7HO dans la liqueur, sur ce que cet hydrate se dépose spontanément par simple refroidissement.

La formation spontanée d'une espèce de cristaux ne prouve pas que, dans la solution, le sel existe seulement à cet état, car il y a des cas où *plusieurs* modifications cristallines peuvent se former spontanément dans une même liqueur sans qu'on puisse assigner à l'une d'elles une disposition notablement plus marquée à prendre ainsi naissance. Le sulfate de cobalt en est un exemple, car il donne spontanément des cristaux, soit avec 6Aq, soit avec 7Aq. De plus, on ne connaît pas le mode de formation des cristaux spontanés : ils peuvent (2) et doivent très-souvent se déposer par suite d'une action étrangère. Or on peut

(1) Pli cacheté reçu par l'Académie le 2 juillet 1866 et ouvert le 2 août 1866.

(2) Un léger frottement, ainsi que la présence d'impuretés solides, provoquent la formation de beaucoup de sels dits spontanés. Comment maintenant affirmer que tel cristal, et en particulier $NaO,SO^3,7Aq$, n'a subi dans sa formation l'influence d'aucune de ces actions étrangères?

toujours dire, d'après la théorie même de M. Dubrunfaut (voir ci-après), qu'un tel cristal, une fois formé, déterminera le dépôt du sel qui lui est semblable, lors même que celui-ci ne préexisterait pas dans la liqueur.

3. M. Dubrunfaut paraît enfin penser que la formation du sulfate de soude à 10Aq est directement déterminée par la présence du cristal à 10Aq agissant comme force déterminante de la combinaison de l'eau et du sel à 7Aq, qui, d'après lui, préexiste seul dans le liquide.

Je ne nie pas l'existence d'une attraction exercée par le cristal déjà formé sur les molécules liquides voisines, mais je crois que le rôle principal de cette attraction est de retenir les molécules similaires *existant déjà au sein du liquide* et qui, par suite de la similitude de leurs formes et de leurs grandeurs, sont aptes à se fixer sur le réseau du cristal et à le continuer.

Ce qui me confirme dans cette opinion, c'est que lorsque les changements d'état moléculaires sont lents de leur nature, comme dans le cas de l'alun de chrome vert, on peut suivre le progrès de la métamorphose et on observe que l'addition d'un cristal ne provoque pas la formation du sel semblable, mais sépare simplement la portion qui en est déjà toute formée et qui dépasse la quantité suffisante pour saturer le menstrue. Dans l'alun de chrome, les changements de couleur indiquent que le sel est modifié indépendamment de la présence d'un isomorphe et avant qu'on ait ajouté celui-ci. Voici une expérience que j'ai faite : on dissout à froid de l'alun violet chromo-potassique; la liqueur est d'abord d'un bleu-violet pur, mais bientôt elle prend une teinte verdâtre qui s'accroît lentement pendant quelques jours et finit par ne plus varier. On sait, d'un autre côté, que l'alun de chrome vert ne prend que très-lentement la faculté de cristalliser : sa couleur se rapproche alors graduellement du bleu verdâtre sale, et, bien que la transformation exige un temps très-long, on voit évidemment que les deux solutions violette et verte tendent vers un même état d'équilibre *stable* constitué par un mélange des deux modifications.

4. Enfin, je ne pense pas non plus que le glucose se transforme par le fait de la dissolution en un produit unique, mais je regarde comme beaucoup plus probable qu'il se résout en un mélange de plusieurs glucoses possédant des pouvoirs rotatoires différents dont on n'observe que la résultante.

Tout en ne partageant pas complétement les vues théoriques de M. Dubrunfaut, je tiens à dire ici combien j'estime les travaux de ce chimiste et combien je serais désolé s'il pouvait supposer dans cette

controverse tout autre sentiment que le désir d'éclairer par la discussion une question restée jusqu'ici obscure.

Sur l'acide nucitannique, par M. PHIPSON.

J'ai découvert il y a quelques mois, dans l'épisperme des noix, l'existence d'une espèce particulière de tannin que j'appellerai *acide nucitannique* ou *nucitannin*, qui est soluble dans l'eau et dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb, mais dont la propriété la plus remarquable est de se dédoubler sous l'influence des acides étendus et bouillants en *glucose* et en un corps rouge, doué de propriétés acides, que j'appellerai *acide rothique;* ce dernièr est soluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool. Dans l'épisperme des noix, l'acide nucitannique est accompagné de quantités très-notables d'acide *ellagique* et d'acide *gallique*, ce qui rend sa purification très-difficile; cependant je ferai bientôt connaître sa composition ainsi que celle de l'acide rothique; un autre fait assez curieux, c'est que le dédoublement de l'acide nucitannique s'opère également pendant la germination, de telle sorte que le glucose paraît être absorbé pour la nutrition de la plante, tandis que la matière rouge (acide rothique) est portée dans la jeune tige.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un nouveau corps simple, le jargonium, par M. H. C. SORBY (1).

Ce nouvel élément existe en petite quantité dans certains zircons et constitue la base principale de quelques jargons de Ceylan; en conséquence, M. Sorby le nomme *jargonium*. Il se distinge du zirconium et de tous les autres éléments. Son silicate est presque incolore, mais possède un spectre d'absorption caractérisé par 14 raies noires beaucoup plus remarquables que celles du didyme. Fondu avec du borax, ce

(1) *Chemical News*, 12 mars 1869.

silicate donne une perle vitreuse, transparente, incolore à froid et ne présentant pas de bandes d'absorption; mais si la perle est saturée à une haute température, de manière à ce qu'elle se remplisse par le refroidissement de cristaux de borate de jargonium, elle présente 4 bandes d'absorption différentes de celles de toutes les autres substances.

M. H. Church fait remarquer à ce sujet qu'au mois de mai 1866, dans l'*Intellectual Observer*, il a signalé la propriété de certains zircons de donner des bandes d'absorption, attribuant cette propriété à un élément particulier, peut-être le *norium* de Svanberg. Mais l'auteur ne partage pas cette dernière supposition, car le zircon de Frederichswarn (Norvége), qui, d'après Svanberg, est très-riche en norine, ne présente que de faibles indices de bandes d'absorption.

Dans une note postérieure, du 16 avril, l'auteur signale encore la présence d'un autre élément nouveau dans les zircons.

Sur la solubilité du chlorure de plomb, par M. J. CARTER BELL (1).

Le chlorure de plomb exige 121 parties d'eau à 15°5 pour se dissoudre, et non 135 parties comme on l'indique généralement. L'eau qu'on fait agir sur le chlorure de plomb acquiert aussitôt une réaction acide, qui devient surtout énergique à 100°; cela est dû à une décomposition du chlorure de plomb. La présence de l'acide chlorhydrique diminue la solubilité du chlorure de plomb jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle cette solubilité augmente. Ainsi à 17°7, l'eau dissout 0,947 p. °/₀ de chlorure; si l'on y ajoute 1/10 d'acide chlorhydrique de 1,162 de densité, cette solubilité n'est plus que de 0,838 p. °/₀; avec 2/10 d'acide chlorhydrique, elle n'est plus que de 0,716 p. °/₀; le minimum de solubilité est pour l'eau avec 15 p. °/₀ d'acide chlorhydrique. Si l'acide devient plus concentré, la solubilité augmente; elle est de 29 p. °/₀ lorsque l'eau est mélangée de 100 p. °/₀ d'acide chlorhydrique.

Sur l'amalgame d'ammonium, par M. H. LANDOLT (2).

Si l'amalgame d'ammonium renferme en réalité de l'ammonium AzH^4, il doit en se décomposant donner du gaz ammoniac et de l'hydrogène dans le rapport de AzH^3 à H; si le gonflement du mercure n'est

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VI, p. 350. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 715.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. supplém. VI, p. 136.

dû qu'à une absorption de gaz hydrogène et ammoniac, ainsi que l'ont admis divers auteurs (Wetherill, Pfeil et Lippmann), ce rapport peut être différent. Des recherches en ce sens ont déjà été faites par Davy et par Gay-Lussac et Thenard, qui ne sont pas arrivés à des résultats concordants.

L'auteur a déterminé le rapport de l'hydrogène au gaz ammoniac, tels qu'ils existent dans l'amalgame d'ammonium, obtenu par électrolyse, en traitant cet amalgame, rapidement lavé à l'eau froide, par de l'acide sulfurique titré, recueillant le gaz hydrogène qui se dégage et titrant la quantité d'acide non saturé par l'ammoniaque. Comme l'eau qui sert à laver l'amalgame dissout toujours un peu d'ammoniaque tandis que l'hydrogène se dégage, la quantité d'ammoniaque doit toujours être un peu trop forte. Les nombres trouvés par l'auteur sont un peu plus de 2 volumes AzH^3 gazeux (2,15 ; 2,40) pour 1 volume d'hydrogène, chiffres qui se rapprochent de ceux de Davy. On ne peut donc pas douter que ces gaz soient combinés au mercure dans le rapport de l'ammonium AzH^4. D'après 6 expériences de l'auteur, 100 parties de mercure peuvent prendre 0,058 à 0,090 d'ammonium, à la température ordinaire.

Les amalgames de sodium et de potassium mis en présence de solutions métalliques en séparent le métal correspondant à l'état d'amalgame; si l'ammonium possède en réalité les caractères d'un métal, il doit se comporter comme les amalgames des métaux alcalins; or, l'auteur n'a pu préparer par son intermédiaire, ni l'amalgame d'argent ni ceux de cuivre ou de fer; il en conclut que l'ammonium n'est pas un métal composé, quoique l'amalgame renferme AzH^4.

Sur les amides pyrophosphoriques et sur les tétraphosphamides, par M. GLADSTONE (1).

Dans de précédents mémoires (2) l'auteur a fait connaître l'*acide pyrophosphodiamidique* $P^2Az^2H^6\Theta^5$, qui se forme par l'action de l'ammoniaque soit sur l'anhydride phosphorique, soit sur l'oxychlorure de phosphore ou sur le pentachlorure de phosphore en présence d'un peu d'eau (ammoniaque aqueuse concentrée); dans ce dernier cas, il se forme en outre de l'*acide pyrophosphotriamidique* $P^2Az^3H^7\Theta^4$, dont

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. VI, p. 64 et 602. — *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 373 et 602.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 113 (1865), et *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 193 et 420 (1866).

l'auteur a fait connaître les propriétés et les sels. L'acide pyrophosphorique et ses amides se représentent par les formules :

$\left.\begin{matrix}P^2\Theta^2\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^5$	$\left.\begin{matrix}P^2\Theta^2\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^4$ AzH^2	$\left.\begin{matrix}P^2\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$ $2AzH^2$	$\left.\begin{matrix}P^2\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$ $3AzH^2$
Acide pyrophosphorique.	Acide pyrophosphamique.	Acide pyrophospho-diamique.	Acide pyrophospho-triamique.

Acide pyrophosphamique. Cet acide qui se forme par l'action des sels métalliques sur les amides supérieurs, avec l'aide de la chaleur, se forme aussi par la décomposition de la tétraphosphamide. L'auteur a également constaté sa présence dans des solutions anciennes d'acide pyrophosphodiamique. Il paraît aussi pouvoir se former synthétiquement ; mais, en réalité, ce sont alors d'autres combinaisons amidées qui prennent naissance.

L'acide pyrophosphorique saturé d'ammoniaque donne, avec une quantité équivalente de baryte, un précipité présentant les caractères d'un pyrophosphamate, c'est-à-dire que, sous l'influence de la chaleur, il noircit, perd de l'ammoniaque et donne un sublimé blanc; si l'on emploie un excès de baryte, on n'obtient que du pyrophosphate. On obtient des résultats analogues en remplaçant le baryte par de l'acétate de plomb ou du chlorure ferrique.

La modification insoluble de pyrophosphate de fer, préparée en présence de beaucoup de sel ammoniac donne les réactions des pyrophosphamates; il en est de même du pyrophosphate de fer dissous dans l'ammoniaque et reprécipité par de l'acide sulfurique étendu ; ce précipité renferme 4,13 p. $^0/_0$ d'azote. Le sel de cuivre donne un résultat analogue.

Le pyrophosphate de fer soluble, disssous dans l'acide sulfurique, donne avec l'ammoniaque un précipité qui renferme 3,14 p. $^0/_0$ d'azote.

La combinaison azotée qui est ainsi précipitée n'est pas du pyrophosphamate ordinaire, car le précipité est soluble dans un excès de pyrophosphate de sodium; l'acide sulfurique étendu le décompose et il est un peu soluble dans l'eau; il serait possible que ce précipité fût une combinaison analogue au pyrophosphamate, mais correspondant au pyrophosphate de fer soluble.

Le précipité obtenu par l'addition d'une solution concentrée de sel ammoniac à la dissolution de la combinaison ferrique renferme une quantité d'azote correspondant au pyrophosphamate, mais l'analyse ne peut pas décider s'il renferme $P^2(AzH^2)Fe^3\Theta^6,H^2O$, ou un sel double ammoniacal $P^2(AzH^4)Fe^3\Theta^7$.

Acide pyrophosphodiamique. La solution de cet acide, fortement acidulée, donne à chaud, avec quelques gouttes d'un sel de fer, un précipité floconneux blanc qu'on pourrait confondre avec le pyrophosphate de fer insoluble; mais, tandis que ce dernier, une fois desséché, est fusible, le pyrophosphamate de fer ne fond pas, mais noircit quand on le chauffe, et dégage de l'ammoniaque ainsi qu'un sel sublimable blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et dont la solution aqueuse donne avec l'azotate d'argent un précipité brun-noir semblable à celui que donne l'acide phosphoreux.

Acide pyrophosphotriamique. Le meilleur moyen de préparer cet acide consiste à saturer d'ammoniaque l'oxychlorure de phosphore sans s'inquiéter de l'élévation de température qui se produit, de chauffer le produit vers 220° et de le faire bouillir ensuite pendant une minute avec de l'eau; par cette dernière opération, toute la portion insoluble se transforme en acide pyrophosphotriamique; la perte, par suite de la formation d'autres produits, est très-faible. Cet acide est peu soluble; une ébullition prolongée le transforme en acide pyrophosphodiamique. Ses sels, qui sont peu solubles, renferment $P^2Az^3H^6K\Theta^4$.

Tétraphosphamides. Lorsqu'on sature, à une basse température, de l'oxychlorure de phosphore par du gaz ammoniac et qu'on reprend par l'eau, la masse se dissout en laissant un résidu d'acide pyrophosphotriamique; la solution aqueuse, traitée par l'alcool, fournit un précipité constituant soit un liquide glutineux, soit un corps léger, ou bien un composé floconneux et visqueux qui est sans doute un mélange des deux premiers; l'auteur n'a pu séparer ces produits, ni déterminer les circonstances respectives de leur formation.

Le précipité liquide, purifié par redissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool, renferme, après évaporation dans le vide,

$$P^4Az^5H^{18}\Theta^{14};$$

ce corps se combine à l'ammoniaque, formant un sel soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et régénérant la substance primitive par l'action des acides étendus. La solution aqueuse de cette dernière donne, avec les solutions métalliques, des précipités de composition variable, dans lesquels la substance paraît avoir subi une modification; le rapport de l'azote à l'oxygène de ces dérivés métalliques ne dépasse jamais 3 : 4. L'auteur considère cette substance comme le sel ammoniacal de l'*acide tétraphosphodiamique*,

$$P^4(AzH^2)^2(AzH^4)^3H\Theta^{11}.$$

Le précipité floconneux redissous dans l'eau, traité par un acide

minéral, puis reprécipité par l'alcool, devient, après plusieurs traitements semblables, peu soluble dans l'eau. Il renferme alors $P^4Az^4H^{10}O^9$ et peut être envisagé comme de l'*acide tétraphosphotétramique*,

$$P^4(AzH^2)^4H^2O^9.$$

On l'obtient aussi par l'action des acides ou des alcalis sur la combinaison liquide précédente, ou par une ébullition prolongée de cette dernière avec de l'eau. Il se forme en même temps de l'acide pyrophosphodiamique et d'autres composés. Le sel ammoniacal est solide, il perd toute son ammoniaque dans le vide. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la solution concentrée de l'acide, on obtient un précipité cristallin qu'un excès d'ammoniaque redissout.

Il paraît exister deux sels d'argent,

$$P^4Az^4H^4Ag^6O^9 \text{ et } P^4(AzH^2)^4Ag^2O^9.$$

Lorsqu'on sature très-rapidement de l'oxychlorure de phosphore par du gaz ammoniac, la masse s'échauffe beaucoup, et lorsqu'on y ajoute de l'eau, il reste un composé blanc insoluble qui n'est pas de l'acide pyrophosphotriamique (voir plus haut), mais un acide tétraphosphoré, donnant de l'acide pyrophosphotriamique par l'action de l'eau.

Pour purifier ce composé, on le maintient quelque temps à 200°; en traitant alors par l'eau, il ne se dissout que fort peu de composé phosphoré, et il reste un acide insoluble qui a pour composition

$$P^4Az^5H^9O^7.$$

Comme ce corps ne renferme pas 2 atomes d'hydrogène pour 1 atome d'azote, on ne peut pas l'envisager comme une amide proprement dite; l'auteur le nomme *acide tétraphospho-pentazotique*. Quoiqu'insoluble dans l'eau, celle-ci le décompose en le transformant en combinaison pyrophosphorique, sans que son aspect en soit modifié :

$$P^4Az^5H^9O^7 + 2H^2O = P^2Az^3H^7O^4 + P^2Az^2H^6O^5$$

ou $$P^4Az^5H^9O^7 + 3H^2O = P^2Az^3H^7O^4 + P^2AzH^5O^6 + AzH^3.$$

Cette transformation s'effectue lentement à la température ordinaire. Les sels de cet acide sont peu ou point solubles. Le *sel ammoniacal* renferme $P^4Az^5H^8(AzH^4)O^7$; le sel de potassium est insoluble. Les combinaisons cuivrique et plombique ne paraissent pas avoir une composition constante. Le sel d'argent, préparé par l'acide libre et l'azotate d'argent, forme un précipité brun jaunâtre, qui renferme $P^4Az^4H^4Ag^2O^7$; l'auteur admet qu'une molécule d'ammonium y est remplacée par un atome d'argent. Cette composition est du reste variable.

Action de l'acide sulfureux sur le chlorure stanneux, par M. N. FEDOROW (1).

L'acide sulfureux agit, comme on sait, sur le chlorure stanneux en produisant les sulfures d'étain SnS et SnS^2 (2); si l'on ajoute une solution cuivrique à un mélange d'acide sulfureux et de chlorure stanneux en excès, on obtient un précipité noir-brun; les solutions des métaux des 5e et 6e groupes agissent de même. Ainsi, si l'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers une solution chlorhydrique de chlorure stanneux et de trichlorure d'antimoine, à la température ordinaire, on obtient un précipité d'abord jaune, puis rouge; à 70° la réaction est plus immédiate et l'on obtient un précipité qui est un mélange de sulfure et d'oxyde d'antimoine. Si la solution renferme un composé d'arsenic, de platine, de cuivre ou de bisumth, ces métaux sont de même précipités à l'état de sulfures, et la solution renferme du chlorure stannique. Avec le cadmium on obtient du sulfure d'étain pur, et avec un sel de plomb, tantôt du sulfure d'étain, tantôt un précipité jaune de chlorosulfure de plomb.

Préparation du nitrite de potassium, par M. SCHWARTZ (3).

Lorsqu'on calcine du salpêtre au rouge sombre, dans un creuset de platine, et qu'au moyen d'un tube de verre on dirige dans la masse fondue un courant d'hydrogène sec, chaque bulle de gaz vient crever à la surface du produit avec une légère explosion et en donnant lieu à une flamme bleue, déterminée par l'entraînement de vapeurs de potasse. L'explosion provient probablement de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. Avec un courant de gaz un peu rapide, on obtient une série de détonations comparables à un feu de mousqueterie.

Le résultat de la réaction est du nitrite de potassium pur, qui donne avec une solution neutre de cobalt un abondant précipité de nitrite cobaltico-potassique.

Ch. L.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 15.

(2) L'acide sulfureux, en présence d'une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, donne même un dégagement d'hydrogène sulfuré et un dépôt de soufre, en même temps que le bichlorure se transforme en tétrachlorure d'étain.
Ed. W.

(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxci, p. 397.

Préparation de l'hydrogène phosphoré, par M. SCHWARTZ (1).

Lorsqu'on mélange 1 partie de poussière de zinc avec 2 parties de phosphore amorphe en poudre dans un tube de verre ou dans un creuset de porcelaine couvert (par le couvercle duquel on fait arriver un courant de gaz d'éclairage), et qu'on chauffe légèrement ce mélange, la combinaison a lieu avec une légère explosion et l'on obtient le phosphure de zinc sous la forme d'une poudre grise. On laisse refroidir dans un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage parce que le contact de l'air déterminerait l'inflammation du produit.

L'addition de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique faible, de même que l'ébullition avec une solution de potasse, décompose le phosphure de zinc et en dégage de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. Si l'on opère sur une trop grande quantité de produit ou si l'acide est trop chaud, le gaz s'enflamme fréquemment.

La métallisation des moules galvanoplastiques s'opère facilement lorsqu'on plonge dans une atmosphère d'hydrogène phosphoré ces moules préalablement recouverts d'une solution alcoolique de nitrate d'argent. CH. L.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage volumétrique du cuivre, par M. SCHWARTZ (2).

L'auteur, recherchant un procédé rapide pour doser le cuivre, examine successivement les méthodes connues.

Il s'agissait pour lui de doser le cuivre renfermé dans certains schistes pyriteux, avec de petites quantités d'argent, de fer, de soufre, de carbonate de calcium, d'argile et de sable.

Dissolution. — Le schiste préalablement calciné pour chasser le soufre et les matières organiques, puis réduit en poudre impalpable, a été soumis à l'action de divers dissolvants, acide sulfurique faible, acide sulfurique concentré, acide sulfurique concentré additionné d'acide azotique; chacun de ces dissolvants entraîne un certain nom-

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 396.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXC, p. 220.

bre d'inconvénients, et l'auteur, en définitive, regarde comme le plus avantageux l'emploi de l'eau régale.

On peut également opérer sur le schiste non calciné et le traiter par de l'acide chlorhydrique étendu; le résidu insoluble est recueilli sur un filtre, calciné avec le filtre et dissous dans l'acide nitrique ou l'eau régale; on obtient ainsi une dissolution renfermant tout le cuivre du schiste, avec très-peu de fer.

Dosage du cuivre. — La méthode proposée autrefois par l'auteur, à savoir la réduction de l'oxyde de cuivre par diverses matières organiques et le titrage de l'oxydule par le permanganate, présente dans le cas particulier divers inconvénients sérieux. Il en est de même de la réduction par le fer, le zinc, le cadmium, ou par voie galvanique.

La méthode du cyanure de potassium est très-pratique; mais elle donne, comme on le sait, des résultats peu exacts et variables d'après la concentration des liqueurs, la température, le plus ou moins d'ammoniaque, etc. (1).

Nouvelle méthode. — L'auteur a donc été conduit à rechercher une nouvelle méthode, qu'il a basée sur l'emploi du xanthate de potassium; on sait que ce sel donne dans les solutions de cuivre un beau précipité jaune. Cette réaction est sensible au millionnième. Le précipité de xanthate de cuivre peut, comme le chlorure d'argent, s'agglomérer lorsqu'on agite la solution où il s'est formé; il se dépose ainsi avec la plus grande rapidité : cette propriété permet l'emploi de la méthode volumétrique.

Les liqueurs dont se sert M. Schwartz sont : 1° une liqueur normale de cuivre renfermant 0gr,100 de cuivre par 10 cent. cubes, et servant à établir le titre du xanthate; 2° une dissolution de xanthate de potassium renfermant 25 grammes de ce sel cristallisé dans 1 litre d'eau; 20 cent. cubes de cette dissolution correspondent à 0gr,100 de cuivre.

Cette méthode de dosage ne peut être employée que lorsque le cuivre a été préalablement séparé des autres métaux, et, si possible, de l'alumine et de la chaux : le cuivre doit être en solution acétique.

Ch. L.

(1) L'auteur entre, au sujet de chacun de ces procédés, dans un grand nombre de détails; la place nous manque pour les reproduire. Ch. L.

Sur la dissolution et le dosage du soufre par l'eau régale, par M. J. LEFORT (1).

Dans l'action de l'eau régale sur le soufre, il se forme d'abord du chlorure de soufre, puis ce chlorure est décomposé par l'acide nitrique ou ses dérivés. En effet, si on délaye du soufre dans des mélanges d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique en proportions très-variables, on voit que l'oxydation est d'autant plus prompte que l'on emploie davantage d'acide nitrique. Le liquide le plus convenable pour l'attaque du soufre serait formé, d'après l'auteur, de 1 volume d'acide chlorhydrique et de 3 volumes d'acide nitrique, tous deux très-concentrés.

Dosage de l'acide phosphorique dans les cendres de végétaux, les engrais, les amendements, par M. Th. SCHLŒSING (2).

L'auteur a été conduit, pour le dosage de l'acide phosphorique, à transformer les phosphates en phosphures, procédé que M. H. Sainte-Claire Deville a le premier employé pour l'analyse de la bauxite, et il a indiqué une méthode nouvelle pour déterminer le phosphore dans le phosphure. Il restait à donner le moyen de faire passer entièrement dans du fer le phosphore contenu dans un minéral. On y arrive en employant comme fondant du silicate de fer en telle proportion, qu'après la saturation de toutes les bases par la silice il reste encore du silicate dans la scorie; cet excès, continuant à se réduire, concurremment avec l'acide phosphorique, doit constamment offrir du fer au phosphore.

Pour préparer le silicate de fer, on fond dans un creuset brasqué du fer en limaille, du peroxyde et du sable pur dans le rapport des nombres 28, 80 et 48. La matière fondue est séparée du fer en excès, pilée et tamisée. Sa composition varie entre 4/3 et 5/3 FeO pour SiO^2.

On mélange la matière à analyser avec du silicate et du charbon de cornue en poudre. La proportion de fondant est calculée de façon que la scorie à produire retienne de l'oxyde de fer; celle du charbon est environ la moitié du charbon nécessaire pour réduire la totalité de l'oxyde de fer. On emploie des creusets en terre que l'on brasque en les enduisant d'une pâte presque sèche, formée de charbon de cornue en poudre fine et d'eau sucrée; une couche de 3 millimètres suffit

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 98.

(2) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1247.

pour constituer un véritable creuset de charbon très-solide, et demeurant intact quand le creuset se déforme. On chauffe pendant une demi-heure au chalumeau à air forcé et à gaz de l'éclairage. La scorie est concassée dans un mortier de fer recouvert d'une feuille de caoutchouc; on sépare le culot et les grenailles et on achève de la piler. On mêle ensuite la poudre avec du chlorure de potassium et on l'introduit à la suite de la fonte dans le tube où se fera la séparation du phosphore d'avec le fer.

L'auteur, après avoir vérifié l'exactitude de son procédé sur des matières de composition connue, l'a appliqué à l'analyse des engrais et des sols.

Engrais. S'ils sont minéraux, il suffit de les broyer avec le silicate de fer. S'ils sont organiques, on commence par les incinérer.

Terres. On opère sur 10 grammes de terre tamisée. On l'attaque par l'acide nitrique et on la décante, comme dans le cas d'une analyse mécanique, pour séparer l'argile de la dissolution. On évapore à sec les produits de la décantation, on calcine le résidu au rouge sombre, et on le fond ensuite avec un poids au moins égal de silicate de fer. Lorsque la terre est très-calcaire, on peut se débarrasser de la majeure partie de la chaux en calcinant d'abord à 300° environ, et en lavant le résidu avec de l'eau pour dissoudre et éliminer du nitrate de chaux.

Voici quelques résultats :

	Acide phosphorique dans 10 gr.
Terre de M. G. Rolland (Moselle)	15m.g.
Terre de Vaujours	19
Terre de Boulogne (Seine)	24
Polder du dain	16
Bruyère	15
Terre à betteraves	23
Terre d'un étang	10

Dosage du cyanogène dans le ferrocyanure de potassium, par M. Em. MEYER (1).

On traite le ferrocyanure de potassium, en solution acide, par une solution titrée d'acide chromique; le terme de la réaction est indiqué par l'action du chlorure ferrique sur une goutte de l'essai; il faut avoir soin préalablement de se débarrasser des autres matières réductrices, des sulfures alcalins par exemple; les sulfocyanates et l'acide

(1) *Deutsche Chemische Geselschaft* 1868, p. 148.

cyanhydrique sont sans inconvénient si l'on opère à froid et dans des liqueurs assez étendues (2 grammes de ferrocyanure par 50c.c. de liquide). La solution d'acide chromique, que l'on titre à l'aide de ferrocyanure pur doit être étendue de manière à correspondre à 2 grammes de ferrocyanure par 100c.c.

L'oxydation se fait très-facilement et est terminée lorsqu'une goutte de la liqueur ne se colore plus en bleu ou en vert par le chlorure ferrique, mais en brun rougeâtre. Avec des solutions alcalines, l'oxydation est irrégulière.

Recherche des nitrates dans les eaux, par M. Th. BLUNT (1).

L'auteur recommande de traiter les eaux par de l'amalgame de sodium, pendant 12 heures, dans une fiole mal bouchée, de manière à transformer l'acide azotique en ammoniaque dont on peut facilement déceler la présence par la réaction de Nessler (coloration produite par l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux sur l'iodomercurate de potassium). Si l'eau contenait de l'ammoniaque il faudrait commencer par expulser celle-ci par une ébullition avec de la potasse.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide sulfurique sur le sulfocyanate d'éthyle, par MM. SCHMITT et GLUTZ (2).

Lorsqu'on mélange 2 volumes d'acide sulfurique ordinaire avec 1 volume de sulfocyanate d'éthyle (10 grammes au plus) dans un ballon spacieux, il se dégage beaucoup d'acide carbonique ; pour achever la réaction, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il se forme de l'acide sulfureux. On obtient ainsi un liquide visqueux qu'on fait bouillir avec 8 à 10 volumes d'eau ; il passe ainsi avec l'eau un liquide dense, d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, isomère avec le xanthate d'éthyle $C^5H^{10}S^2O$. Ce composé bout à 196°-197°. Densité à 23° = 1,084. Il se forme d'après l'équation :

$$2(C^2H^5SCAz) + 3H^2O + 2H^2SO^4 = C^5H^{10}S^2O + 2HAzH^4SO^4 + CO^2$$

(1) *Chemical New's*, 16 oct. 1868.

(2) *Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1868, p. 166.

Cette combinaison, traitée par la potasse alcoolique, donne du carbonate de potassium et du mercaptan; avec l'alcool ammoniacal, de l'urée et du mercaptan; et avec l'eau, à 160°, de l'acide carbonique et du mercaptan. Le xanthate d'éthyle, au contraire, donne avec la potasse de l'éthylsulfocarbonate de potassium et du mercaptan; avec l'ammoniaque alcoolique, du sulfocarbonate d'éthyle et du mercaptan; et avec l'eau, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, du mercaptan et de l'alcool.

Ces deux isomères peuvent se représenter par les formules :

$$CS\left\{\begin{matrix} S\,C^2H^5 \\ O\,C^2H^5 \end{matrix}\right. \qquad \text{et} \qquad CO\left\{\begin{matrix} S\,C^2H^5 \\ S\,C^2H^5 \end{matrix}\right.$$

Xanthate d'éthyle. Carbonyle disulfodiéthyle. (Nouvelle combinaison.)

Les auteurs ont préparé de même le carbonyle-disulfodiméthyle bouillant à 169° et le carbonyle-disulfodiamyle bouillant à 281°. L'action de H^2SO^4 sur les sulfocyanates d'allyle et d'éthylène paraît être différente.

Sur la décomposition de quelques sels d'argent par l'eau bouillante, par M. H. KAEMMERER (1).

Le malate d'argent se décompose par l'ébullition avec de l'eau en donnant de l'argent réduit; l'auteur a examiné la liqueur filtrée et n'a pu y constater que la présence de l'acide malique.

Le tartratre se décompose également, et si l'on distille, il passe de l'eau avec de l'acide carbonique et un autre acide relatif qui a été obtenu en très-petite quantité et dont le sel barytique cristallise en aiguilles terminées en pointes; quant au résidu de la distillation, il renferme la majeure partie de l'acide tartrique inaltéré. L'auteur poursuit ces recherches.

Sur le cyanure de triéthylsulphyle, par M. GAUHE (2).

En faisant réagir l'iodure de triéthylsulphyle en solution alcoolique sur du cyanure d'argent, l'auteur a obtenu le cyanure de triéthylsulphyle $(C^4H^5)^3(S^2)C^2N$ (3) cristallisé en aiguilles très-déliquescentes. Ce corps, bouilli avec la potasse, devrait se transformer dans l'acide

$$(C^4H^5)^3S^2[C^2O^2]O^2H\,;$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 327. Décembre 1868.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 628 (1868).

(3) $C = 6$; $O = 8$.

mais il n'en est rien, car la décomposition va plus loin et il se forme du sulfure d'éthyle, de l'acide propionique et de l'ammoniaque. Le même dédoublement a lieu lorsqu'on chauffe le composé en question avec de l'eau et de l'alcool à 120°.

Sur l'oxydation des acétones, par M. POPOFF (1).

L'auteur a préparé, pour compléter ses mémoires précédents (2), les acétones diéthylique et éthylpropylique; la première en faisant réagir le chlorure de propionyle sur le zinc-éthyle, et la seconde par l'action du chlorure de butyryle sur le zinc-éthyle. Oxydée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, la première donne les acides acétique et propionique, tandis que la seconde ne fournit que de l'acide propionique. De ces résultats l'auteur tire la conclusion suivante : dans l'oxydation des acétones le radical carbonyle se combine toujours avec le radical alcoolique le plus simple, pour former un acide, tandis que l'autre s'oxyde indépendamment, avec formation de l'acide correspondant. L'acétone éthylpropylique, par exemple, s'oxyde d'après l'équation :

$$CO\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^3H^7\end{matrix}\right. + O^3 = C^2H^4COOH + C^3H^6O^2.$$

Sur le chlorure de méthylène obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur le chloroforme, par M. PERKIN (3).

Lorsqu'on traite une solution alcoolique de chloroforme par du zinc et un peu d'ammoniaque, dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, il y a, quand l'on agite, élévation de température et ébullition. Les produits principaux de la réaction sont du chlorure de méthylène et du gaz des marais, le chlorure de méthyle ne se produit qu'en petite quantité. Si l'on traite par l'eau le produit distillé, on en sépare une huile formée de chlorure de méthylène et de chloroforme qu'on sépare par distillation fractionnée. Le chlorure de méthylène qu'on en sépare bout entre 40 et 42°; on le débarrasse de traces d'alcool qu'il retient encore, en l'agitant avec de l'acide sulfurique et distillant de nouveau. La densité de vapeur de ce liquide correspond exactement à la formule CH^2Cl^2; son point d'ébullition est le même

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 619 (1868).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 36, et t. IX, p. 471.

(3) *Chemical News*. Août 1868, p. 106. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér. t. IV, p. 714.

que pour celui obtenu par M. Butlerow à l'aide de l'iodure de méthylène, mais il paraît différent du chlorure de méthyle chloré de M. Regnault, bouillant à 30°,5.

Sur l'aldéhyde monochlorée, par M. GLINSKY (1).

L'auteur a trouvé, que l'aldéhyde monochlorée, qu'il a fait connaître récemment (2), ne se trouve pas à l'état libre, dans la liqueur résultant de l'action du chlorure de vinyle sur un mélange d'oxyde de mercure et d'acide hypochloreux hydraté, mais en combinaison avec du chlorure mercureux. Cette combinaison qui se dépose, sous forme d'une croûte cristalline blanche, a pour composition

$$C^2H^3ClO + 2HgCl,$$

et fond à 96°. Sa solution aqueuse se décompose peu à peu en calomel et en aldéhyde chlorée. L'hydrogène sulfuré la décompose instantanément. En chauffant doucement l'aldéhyde monochlorée avec une solution d'iodure de potassium et en épuisant par l'éther, on obtient de l'aldéhyde monoiodée, sous forme d'un liquide brun, qui s'épaissit peu à peu. L'aldéhyde iodée n'est pas volatile sans décomposition. Sa solution aqueuse se décompose déjà à la température ordinaire, l'acide azotique la transforme en acide monoiodacétique.

L'auteur a préparé aussi, en substituant à l'iodure de potassium le cyanure de potassium, l'aldéhyde cyanée ; c'est un liquide jaunâtre, se décomposant facilement à l'état humide ou en solution éthérée. Elle se décompose par la distillation et ne se combine pas avec le bisulfite de soude ; l'acide azotique la transforme en acide cyanacétique.

Sur un nouvel acide isomérique avec l'acide oxybutyrique, par M. MARKOWNIKOFF (3).

L'auteur a obtenu un isomère de l'acide oxybutyrique de M. Friedel, en faisant réagir la chlorhydrine propylénique sur le cyanure de potassium et en décomposant la cyanhydrine formée par la potasse. Après avoir traité le sel de potasse ainsi formé par de l'acide sulfurique étendu, on a épuisé par l'éther et on a chassé celui-ci par la distillation. L'acide brut a été transformé en sel de plomb pour enlever un peu d'acide sulfurique, et on a décomposé par l'hydrogène

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 617 (1868).
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 474 (1868).
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 620 (1668).

sulfuré. L'acide libre est sirupeux et ne présente pas trace de cristallisation. Les sels de zinc, de plomb et d'argent sont très-solubles dans l'eau. En partant de la formule rationnelle de la chlorhydrine propylénique :

$$\begin{cases} CH^2Cl \\ CHOH \\ CH^3 \end{cases}$$

l'auteur donne à cet acide, qu'il nomme *acide alphaoxybutyrique*, la formule :

$$\begin{cases} CH^2COOH \\ CHOH \\ CH^3. \end{cases}$$

De l'influence de la fermentation lactique sur les produits de la fermentation alcoolique, par M. SCHULTZE (1).

Les conclusions du mémoire très-long et intéressant de l'auteur, sont les suivantes :

I. — Le développement du ferment alcoolique est contrarié par la présence simultanée du ferment lactique ; la cause en est que ce dernier se développe en même temps, dans les mêmes conditions et avec les mêmes aliments que le ferment alcoolique, qu'il est donc obligé de partager sa nourriture avec lui.

II. — La formation du ferment alcoolique est complétement empêchée par la présence de fortes quantités d'acide lactique ; de petites quantités de cet acide nuisent à son développement.

III. — La production de l'alcool dans la fermentation est d'autant moindre que le ferment lactique se sera développé en plus grande abondance : 1° parce que ce ferment s'est développé aux dépens du sucre ; 2° parce qu'une fois développé, il tend à transformer le sucre en acide lactique.

Il résulte de ces faits que le distillateur de même que le fabricant de levure doivent éviter avec le plus grand soin la présence du ferment lactique. CH. L.

Action de la chaleur sur l'acide tartrique, par M. SACC (2).

En distillant avec lenteur de l'acide tartrique, on obtient un liquide incolore et très-acide, qui présente tous les caractères de l'acide acé-

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CXC, p. 141.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1357 (1868).

tique. Donc l'acide tartrique se décompose, par la distillation sèche, en acide acétique, acide carbonique et charbon :

$$2C^4H^2O^5 = C^4H^3O^3HO + 3CO^2 + C.$$

L'auteur en conclut qu'il doit être considéré comme un acide double composé d'acide acétique et d'acide oxalique,

$$2C^2O^3 + C^4H^3O^3HO = 2C^4H^2O^5.$$

Méthode propre à la formation des émétiques et autres tartrates solubles, par M. G. FLEURY (1).

On met en présence, dans un milieu acide ou alcalin, l'acide tartrique, un sel du sesquioxyde que l'on cherche à combiner et un sel de protoxyde. Par exemple, si l'on prend une solution d'acide tartrique sursaturée par la soude caustique, et que l'on y fasse dissoudre par agitation l'azotate de bismuth, on obtiendra une liqueur qui, très-étendue d'eau, précipite par les sels de chaux, de baryte, de magnésie. Pour les sels de fer, de chrome et d'alumine, il est préférable d'employer un dissolvant acidulé par l'acide acétique.

L'acide malique et l'acide citrique, qui jouissent aussi de la propriété d'empêcher la précipitation par les bases alcalines de plusieurs sesquioxydes ou protoxydes, donnent également lieu, dans les conditions précédentes, à la formation de sels analogues aux émétiques.

Constitution des produits d'addition de la benzine et leur transformation en corps de la série grasse, par M. L. CARIUS (2).

Le pentachlorure de phosphore agit aisément sur l'acide phénaconique C^6H^6O^6, et l'on obtient le chlorure $\text{C}^6H^3\text{O}^6.Cl^3$ à l'état d'un liquide incolore, plus dense que l'eau et se décomposant au contact de cette dernière en reproduisant de l'acide phénaconique; ce chlorure bout à 165° et se décompose à 250°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 7,62 (théorie : 7,952).

L'éther phénaconique $\text{C}^6H^3\text{O}^6(\text{C}^2H^5)^3$ obtenu par l'action de l'alcool sur ce chlorure est un liquide incolore, bouillant à 225°, plus dense que l'eau.

L'acide iodhydrique transforme facilement l'acide phénaconique en *acide succinique* ordinaire.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 957.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 729.

L'acide trichlorophénomalique se transformant en acide phénaconique, il est facile de concevoir sa transformation en acide succinique.

Le brome, au contact de l'eau, agit facilement sur l'acide phénaconique, à 100°, en produisant de l'acide dibromosuccinique $C^4H^4Br^2O^4$ et, par suite d'une réaction secondaire, de l'acide tartrique $C^4H^6O^6$ et de l'acide isobromomaléique $C^4H^3BrO^4$ identiques avec ceux déjà connus. L'acide tartrique obtenu anisi paraît identique avec l'acide paratartrique, car il cristallise en prismes tricliniques, avec de l'eau de cristallisation, $C^4H^6O^6.H^2O$; ces prismes sont efflorescents.

Sur deux nouvelles bases, par M. P. GRIESS (1).

Le produit d'addition du cyanogène à l'acide amidobenzoïque (2) fournit plusieurs produits de décomposition, notamment deux bases :

Base $C^7H^6Az^2$. Lorsqu'on soumet à la distillation sèche le produit d'addition $C^7H^5(AzH^2)O^2,2CAz$, on obtient, indépendamment de produits gazeux, d'eau, de carbonate et de cyanate d'ammonium, un produit basique solidifiable, qu'on purifie par dissolution dans HCl, décoloration par le charbon, précipitation par l'ammoniaque et recristallisation. Cette base constitue des aiguilles incolores, fusibles à 53°, volatiles sans décomposition, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Le chlorhydrate $C^7H^6Az^2,HCl$ forme des tables rhomboïdales solubles dans l'eau et dans l'alcool; le chloroplatinate, soluble dans l'eau, cristallise en tables jaunes. En ajoutant de l'azotate d'argent à la solution aqueuse de la base, on obtient des lamelles blanches qui renferment $(C^7H^6Az^2)AgAzO^3$. L'eau de brome, ajoutée à la solution aqueuse de la base, donne une combinaison bromée cristallisée en aiguilles.

Base $C^{16}H^{18}Az^4O^6 + 2H^2O$. Elle prend naissance lorsqu'on traite le produit d'addition précédent par de la potasse concentrée, à l'ébullition, jusqu'à disparition de la couleur jaune primitive; en neutralisant ensuite par un léger excès d'acide acétique, la base se sépare; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'eau bouillante, après l'avoir traitée par le charbon animal; il se forme en même temps de l'acide amidobenzoïque et de l'acide oxalique qui restent dissous. La nouvelle base cristallise en lames carrées, blanches et brillantes, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation qui se dégagent à 120°. A une température plus élevée, elle fond et se volatilise en se décom-

(1) *Deutsche Chemische Gesellsch.*, 1868, p. 191.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 182 (1860).

posant partiellement; elle est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther. La potasse la dissout, mais l'acide carbonique la sépare de nouveau; elle est insoluble dans l'ammoniaque. Sa formation a lieu suivant l'équation :

$$C^{18}H^{14}Az^6O^4 + 6H^2O = C^{16}H^{18}Az^4O^6 + C^2H^2O^4 + 2AzH^3.$$

Le *chlorhydrate* $C^{16}H^{18}Az^4O^6,2HCl$ cristallise en tables rectangulaires, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinate* $C^{16}H^{18}Az^4O^6,2HCl,PtCl^4$ cristallise en lames jaunes solubles dans l'eau bouillante.

Cette base peut être envisagée comme renfermant 2 molécules d'acide amidobenzoïque et 1 molécule d'oxamide :

$$C^{16}H^{18}Az^4O^6 = 2C^7H^7AzO^2 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2;$$

néanmoins, elle ne peut pas être décomposée de cette manière par les bases ou par les acides.

Sur les nitriles des acides amidés, par **M. W. HOFMANN** (1).

La base $C^7H^6Az^2$ décrite par M. Griess, isomérique avec la cyanilide et représentant l'amidobenzonitrile $C^7H^4(AzH^2)Az$, a déjà été obtenue antérieurement par l'action du sulfure d'ammonium sur le nitrobenzonitrile $C^7H^4(AzO^2)Az$, mais à l'état impur, à cause de la formation du composé $C^7H^4(AzH^2)Az,H^2S$. Cette combinaison sulfurée forme des aiguilles incolores solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau; elle est douée de propriétés basiques et se combine avec l'acide chlorhydrique et avec le chlorure de platine. Chauffée à 100°, elle perd H^2S et laisse de l'amidobenzonitrile. On obtient plus facilement ce dernier par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique sur le nitrobenzonitrile en solution alcoolique; on doit arrêter cette action lorsque la solution commence à se troubler par l'addition d'eau; si l'on continuait plus longtemps, l'amidobenzonitrile se dédoublerait en ammoniaque et benzonitrile C^7H^5Az qui lui-même donnerait de la benzylamine. Par le refroidissement de la solution, on obtient des cristaux d'une combinaison non encore étudiée, et dont les eaux-mères fournissent la base $C^7H^6Az^2$ en prismes fusibles à 52° et bouillant à 288-290°; ses sels, chlorhydrate, chloroplatinate, azotate et sulfate, sont

(1) *Deutsche Chemische Gesellsch.*, 1868, p. 194.

cristallisables; le picrate forme un précipité cristallin jaune, peu soluble. L'acide chlorhydrique bouillant la transforme en sel ammoniac et chlorhydrate d'acide benzamique.

Traitée par le chloroforme et les alcalis, elle se transforme en un composé qui, d'après les analogies, est un formonitrile $G^8H^4Az^2$, isomère du formonitrile de la phénylène-diamine.

Le sodium, en agissant sur la benzonitrile, donne du cyanure de sodium, de la cyaphénine, isomérique avec le benzonitrile, et une autre combinaison non encore étudiée.

Sur les nitriles, par M. MENDELEJEFF (1).

L'auteur a distillé un mélange d'acétanilide et d'acide phosphorique anhydre. Il a obtenu un liquide bouillant à 186°, plus dense que l'eau à la température ordinaire, mais d'une densité égale à celle de l'eau à 40 degrés. Ce corps est l'acéto-aniline-nitrile (Essigsæure-Anilin-Nitril) $CH^3CAzC^6H^4$ (2). Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'eau, il se dédouble en acide acétique et aniline. C'est donc une substance analogue aux cyanures ou nitriles isomères de MM. Hofmann et Gautier (3).

L'auteur accompagne son mémoire de quelques réflexions sur les amides et nitriles des acides polybasiques, dont il existe plusieurs séries.

Sur les nitriles amidés, par M. C. ENGLER (4).

En mettant en contact pendant quelques jours le benzonitrile nitré avec une solution concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque, évaporant le liquide et traitant le résidu par de l'alcool, celui-ci dissout une substance de la formule :

$$AzC^7H^4(AzH^2)H^2S.$$

C'est le sulfhydrate du benzonitrile amidé. L'auteur n'est pas parvenu à en extraire la base libre, et il n'a pas continué ces recherches, parce

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 658 (1868).

(2) C = 12 ; O = 16 ; H = 1.

(3) M. Hofmann a déjà essayé, mais sans succès, d'employer l'acide phosphorique anhydre (*Bullet. de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 280) pour déshydrater les sels des amines de la série grasse ; il a même proposé d'employer les amides des monamines, réaction que M. Mendelejeff vient d'effectuer pour la série aromatique. TOLLENS.

(4) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 613 (1868).

que MM. Beilstein et Kuhlberg (1), en faisant usage d'autres agents réducteurs, n'ont pas obtenu de meilleur résultat.

Le parabenzonitrile nitré, que l'auteur a préparé en chauffant la parabenzamide nitrée par de l'acide phosphorique anhydre, donne avec le sulfure d'ammonium un composé fusible à 170°, isomérique avec celui décrit plus haut. La base libre ne pouvant être isolée au moyen de cette combinaison, on a réduit le parabenzonitrile nitré en solution alcoolique par du zinc et de l'acide chlorhydrique.

En évaporant la liqueur saturée par de la soude, on obtient une huile qui se prend en masse pendant le refroidissement. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, il se produit des aiguilles incolores, fusibles à 74°, dont la composition est exprimée par la formule :

$$AzC^7H^4(AzH^2).$$

Cette base fournit des sels et un chloroplatinate cristallisés. En faisant réagir plus longtemps le zinc et l'acide chlorhydrique sur le parabenzonitrile nitré, on obtient du sel ammoniac et de la benzylamine.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'essence d'amandes amères renfermant de l'acide cyanhydrique, par M. ZININ (2).

La combinaison qui, suivant Winkler et Laurent, se forme par l'action du chlore ou de l'acide sulfurique fumant sur l'essence d'amandes amères, se produit toujours, d'après l'auteur, chaque fois que l'essence se trouve en présence d'acide cyanhydrique et d'un acide fort.

Le mieux est de mélanger l'essence renfermant de l'acide cyanhydrique avec 4 à 5 fois son volume d'acide chlorhydrique saturé à 8°; on laisse reposer pendant deux heures, puis on agite pour mélanger les deux couches, en ayant soin de refroidir avec de l'eau froide. Après 24 heures, en agitant quelquefois, le mélange se prend en une masse cristalline qu'on lave à l'alcool et à l'eau. On obtient ainsi les 4/5 du poids de l'essence de cristaux incolores qui renferment

$$C^{15}H^{13}AzO^2 = 2(C^7H^6O).AzCH,$$

composition qui ne s'accorde pas avec celle indiquée par Winkler, ni avec celle indiquée par Laurent. Ces cristaux sont à peine solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'éther bouillant et la benzine,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 337.

(2) *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. VII, p. 841. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 709.

solubles dans 8,4 parties d'alcool bouillant, mais en exigeant beaucoup plus pour entrer en dissolution; par le refroidissement de la solution alcoolique, il s'en dépose les 94 centièmes à l'état cristallisé; ces cristaux sont solubles dans 10 parties d'acide acétique cristallisable bouillant. Déposée lentement de sa solution alcoolique ou acétique, cette combinaison cristallise en prismes fusibles à 195° et se concrétant à 190°; par la distillation, elle donne une huile et du charbon.

Traitée à 120° par de l'acide chlorhydrique, elle se décompose en hydrure de benzoïle, acide formobenzoïlique (mandelsaüre) et sel ammoniac. Elle se dissout dans les alcalis et en est de nouveau séparée par les acides; chauffée, la solution alcaline donne de l'ammoniaque et les produits de décomposition de l'essence d'amandes amères par les alcalis, mais point de cyanure de potassium. La solution alcoolique ne fournit pas de benzoïne par l'action de la potasse. La solution alcoolique ou aqueuse chauffée à 180° se dédouble nettement en essence d'amandes amères et en amide formobenzoïlique soluble et cristallisable en tables hexagonales :

$$(C^7H^6O)^2CAzH + H^2O = C^7H^6O + C^6H^5.CH.OH.CO.AzH^2.$$

Une solution de cette amide, saturée à 24°, en renferme 2,88 p. $^0/_0$; une partie d'alcool bouillant en dissout environ une partie.

Elle est peu soluble dans l'éther, fond à 121° et n'est pas tout à fait volatile sans décomposition. Traitée à 100° par la baryte, elle fournit le *formobenzoïlate de baryum* $(C^8H^7O^3)^2Ba$ cristallisant en petites tables rhomboïdales, solubles dans 6,17 parties d'eau bouillante et dans 12,3 parties d'eau à 24°. Le *formobenzoïlate d'argent* $C^8H^7O^3,Ag$, obtenu par double décomposition, forme des tables rhomboïdales allongées, solubles dans l'eau bouillante.

Transformation de l'acide chlorobenzoïque en acide oxybenzoïque, par M. J. DEMBEY (1).

L'acide oxybenzoïque n'a été obtenu jusqu'à présent que par les acides amidobenzoïques ou par le nitrobenzile. MM. Kolbe et Lautemann disent avoir obtenu de l'acide salicylique par l'action de la potasse fondue sur l'acide chlorosalylique et sur l'acide chlorobenzoïque; mais il n'ont établi la nature de cet acide que par l'action du chlorure ferrique qui donne la même réaction qu'avec le phénol. Or ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 221. Novembre 1868.

dernier peut se former par la décomposition de tous les acides oxybenzoïques. De son côté, M. Kekulé a opéré la transformation de l'acide chlorosalylique en acide salicylique. L'auteur a repris cette étude.

De l'acide chlorobenzoïque, obtenu par l'action du pentachlorure d'antimoine sur l'acide benzoïque, fut traité par la potasse fondue. Le produit obtenu fut décomposé par l'acide chlorhydrique pour obtenir l'acide correspondant au sel potassique formé. Cet acide n'avait pas du tout l'apparence de l'acide salicylique, mais bien de l'acide oxybenzoïque impur. Purifié, il formait des agrégations cristallines sphériques ou de petits prismes; il ne donnait aucune coloration avec le chlorure ferrique et fondait entre 190 et 195°. Son analyse a conduit à la formule $C^7H^6O^3$; celle de son sel de chaux, à la formule

$$C^{14}H^{10}CaO^6 + 3H^2O.$$

Son éther est cristallisé et fusible à 72-73°, ce qui s'accorde avec les indications de MM. Graebe et Schultzen sur l'éther oxybenzoïque, tandis que l'éther salicylique est liquide et que le paraoxybenzoate d'éthyle fond à 112°,5 (Graebe). L'acide chlorobenzoïque fusible à 153° se transforme donc en acide oxybenzoïque proprement dit.

Sur les acides paradichloro- et trichlorobenzoïque, par MM. BEILSTEIN et KUHLBERG (1).

I. L'acide paradichlorobenzoïque, comme l'ont trouvé MM. Beilstein et Geitner (2) se forme par l'oxydation du dichlorotoluène au moyen de l'acide chromique; mais cette oxydation se fait plus facilement avec les substances dérivées du dichlorotoluène, à savoir

$$C^6H^3Cl^2CH^2Cl, \quad C^6H^3Cl^2CHCl^2, \quad C^6H^3Cl^2,CCl^3.$$

Elle est cependant encore fort lente; mais le chlorure $C^6H^3Cl^2CCl^3$, chauffé avec de l'eau en tube scellé, se décompose en acide paradichlorobenzoïque et en acide chlorhydrique (3).

On purifie l'acide par des cristallisations répétées du sel barytique dont on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique. On l'obtient sous forme d'aiguilles incolores par la cristallisation dans l'eau. Il est peu

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 661.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 468 (1866).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 418 (1868); voir aussi M. Pieper (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 229 (1868).

soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool; il fond à 210° et distille sans décomposition.

Les auteurs proposent de garder la particule *para* jusqu'à ce que l'identité de cet acide avec celui obtenu de l'acide benzoïque par substitution directe soit établie.

Ils ont examiné les sels suivants :

Sel barytique	$(C^7H^3Cl^2O^2)^2Ba + 4H^2O$
— calcique	$(C^7H^3Cl^2O^2)^2Ca + 3H^2O$.
— plombique obtenu à l'état de précipité.	

L'éther $C^6H^3Cl^2CO^2C^2H^5$, liqueur d'odeur agréable, bouillant à 262-263°, s'obtient directement en chauffant à 180° le trichlorure de bichlorotoluène $C^6H^3Cl^2CCl^3$ avec de l'alcool absolu.

On obtient l'aldéhyde en chauffant à 200-220° le bichlorure de bichlorotoluène avec de l'eau :

$$C^6H^3Cl^2CHCl^2 + H^2O = C^6H^3Cl^2COH + 2HCl.$$

On l'isole du produit de la réaction en le combinant au bisulfite de sodium. C'est une substance cristallisée en aiguilles déliées, solubles dans l'alcool et qui fondent à 68°. La solution alcoolique se change bientôt en acide. Elle précipite par l'hydrogène sulfuré.

II. L'acide paratrichlorobenzoïque $C^6H^2Cl^3CO^2H$ a été préparé par M. Janasch (1) en oxydant le trichlorotoluène. On l'obtient plus facilement en chauffant le trichlorure de trichlorotoluène $C^6H^2Cl^3CCl^3$ à 260° avec de l'eau. L'acide ainsi obtenu est très-pur. Il forme des aiguilles fusibles à 163°, et se sublimant en aiguilles longues et minces.

Sel ammoniacal	$C^7H^2Cl^3O^2AzH^4 + H^2O$
— barytique	$2[(C^7H^2Cl^3O^2)^2Ba] + 7H^2O$
— calcique	$(C^7H^2Cl^3O^2)^2Ca + 2H^2O$
— strontique	$(C^7H^2Cl^3O^2)^2Sr + 4H^2O$.

L'éther $C^7H^2Cl^3(C^2H^5)O^2$ cristallise dans l'alcool en aiguilles longues, aplaties, qui fondent à 65°.

Le chlorure de l'acide paratrichlorobenzoïque $C^6H^2Cl^3.COCl$ est solide, fond à 41° et bout à 272°; il donne avec l'ammoniaque l'amide $C^6H^2Cl^3.COAzH^2$, cristallisée en aiguilles blanches fondant à 167°,5.

L'aldéhyde de l'acide paratrichlorobenzoïque se forme par l'action de l'eau sur le bichlorure du trichlorotoluène à 250-260°. On le purifie en le combinant au bisulfite de sodium. Aiguilles fusibles à 110-111°. La solution alcoolique précipite par l'hydrogène sulfuré.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 229 (1868).

L'acide paratrichlorobenzoïque se forme aussi par l'oxydation de l'alcool correspondant.

Sur les amides et les uréides de l'aldéhyde salicylique, par M. H. SCHIFF (1).

Suivant que l'auteur fait réagir l'aldéhyde salicylique sur l'urée dissoute dans l'eau ou sur l'urée fondue, il obtient l'un ou l'autre des composés suivants :

$$\left.\begin{matrix} COAz^2H^3 \\ COAz^2H^3 \end{matrix}\right\} HC.C^6H^4.OH \quad \text{et} \quad \begin{matrix} \left.\begin{matrix} COAz^2H^3 \\ COAz^2H^3 \end{matrix}\right\} HC.C^6H^4.OH. \\ \left.COAz^2H^3\right\} HC.C^6H^4.OH. \end{matrix}$$

En même temps il se forme de l'eau.

Le premier de ces corps constitue des prismes incolores, contenant une molécule d'eau; le second est une poudre jaune. Leur solution précipite en vert olive par l'acétate de cuivre. Dans ces précipités, l'hydrogène alcoolique est remplacé par du cuivre. L'iodure d'éthyle décompose ces combinaisons cuivriques à 100° avec formation de dérivés éthyliques que l'auteur n'a pu obtenir à l'état de pureté par ce procédé. On y arrive facilement en faisant réagir l'éthylsalicylol de M. Perkin sur l'urée.

Les bases organiques réagissent déjà à une température peu élevée sur l'aldéhyde salicylique et sur sa combinaison éthylique.

L'aniline engendre les deux combinaisons suivantes :

$$\underset{\text{Salhydranilide.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ CH{=}Az.C^6H^5 \end{matrix}\right.} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Éthylsalhydranilide.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ CH{=}AzC^6H^5. \end{matrix}\right.}$$

L'éthylaniline forme deux composés analogues. Ces anilides constituent des liquides jaunes, d'une odeur aromatique, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

En partant du salicylure de cuivre, l'auteur obtient des combinaisons analogues, dans lesquelles le cuivre remplace l'hydrogène alcoolique. Avec la toluylènediamine il se forme une combinaison de la formule :

$$Cu\left\{\begin{matrix} O.C^6H^4CH{=}Az \\ O.C^6H^4CH{=}Az \end{matrix}\right\}C^7H^6.$$

L'hélicine, que l'auteur envisage comme un dérivé salicylique du glucose, et à laquelle il assigne le nom d'aldéhyde glucosalicylique, se comporte vis-à-vis des bases comme une aldéhyde. L'aniline et l'a-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 636 (1868).

mylamine réagissent à froid sur l'hélicine, la toluidine au point de fusion. On traite le produit de la réaction par de l'acide acétique étendu, pour enlever l'excès de la base, on dissout le résidu dans l'alcool additionné d'éther, on filtre et on évapore la liqueur filtrée; on dissout de nouveau dans l'alcool absolu et on verse la liqueur dans de l'eau. Il se précipite une poudre jaune constituant la glucosalhydranilide :

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OH)^4\end{matrix}\right.$$
$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\CH{=}AzC^6H^5.\end{matrix}\right.$$

Ce composé est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Les acides concentrés le dissolvent en un liquide de couleur pourpre. Les acides étendus et les alcalis le décomposent en glucose, en aniline et en aldéhyde salicylique.

En le traitant par l'aniline au point d'ébullition de cette dernière, une seconde molécule d'aniline se combine avec élimination d'eau et on obtient un corps ressemblant beaucoup à la glucosalhydranilide. Sa formule est :

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix}Az.C^6H^5\\(OH)^4\end{matrix}\right.$$
$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\CH{=}Az.C^6H^5.\end{matrix}\right.$$

Sur la monobromoparatoluidine, par MM. HUEBNER et WALLACH (1).

Du toluène fut transformé en toluène bromé, bouillant à 179-181°, et celui-ci en bromonitrotoluène bouillant à 255°, puis en amine, par l'action de l'étain et de l'acide chrohydrique. En traitant le produit par de la soude et distillant dans un courant de vapeur d'eau, les auteurs ont obtenu un produit qu'ils nomment la *monobromoparatoluidine*. C'est une huile limpide $\text{Ɵ}^7H^6Br,AzH^2$, insoluble dans l'eau, qui se colore en rouge sous l'influence de la lumière ou d'une ébullition prolongée, et qui cristallise en aiguilles par un refroidissement peu considérable. La bromoparatoluidine bout à 253-257° en se décomposant en partie. Elle fournit des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

Le *sulfate* $(\text{Ɵ}^7H^6BrAzH^2)^2\text{S̶Ɵ}^4H^2$ cristallise en lamelles, souvent mamelonnées, peu solubles dans l'eau froide.

L'*azotate* $\text{Ɵ}^7H^6BrAzH^2,Az\text{Ɵ}^3H$ forme des lames fines et soyeuses ; ou bien, lorsqu'il se dépose lentement, de grandes tables rhomboïdales

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 22 et 93.

nacrées, se colorant facilement en rose. Ce sel fond vers 200° et se décompose en partie.

Chlorhydrate C^7H^6Br,AzH^2,HCl. Lamelles incolores ou tables volumineuses, rougissant à la lumière.

Oxalate. Aiguilles incolores qui se réunissent en mamelons si la solution est concentrée. Le *tartrate* forme des aiguilles incolores peu solubles. Ces deux sels se colorent en rose à la lumière.

L'hydrogène naissant n'enlève que difficilement le brome à cette base. Cette substitution inverse ne réussit que par une action prolongée de l'amalgame de sodium, à une douce température.

Sur la toluylène-urée, par M. Em. STRAUSS (1).

Cette urée a été préparée en ajoutant peu à peu une solution aqueuse de sulfate de toluylène-diamine (1 molécule) à une solution de cyanate de potasse (2 molécules) maintenue à 0°. On évapore à sec au bain-marie et on reprend par de l'alcool, puis par de l'eau tiède; le résidu insoluble se dissout dans l'eau bouillante et l'on obtient par le refroidissement des lamelles nacrées ou des aiguilles brillantes fusibles à 220°; c'est la toluylène-urée $C^9H^{12}Az^4O^2$. Ce composé a des propriétés basiques; il se dissout dans les acides chlorhydrique et azotique et s'en sépare après quelque temps à l'état de sel; il donne aussi un chloroplatinate soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le chlorhydrate renferme :

$$C^9H^{12}Az^4O^2,2HCl.$$

Chauffée, la toluylène-urée donne de l'ammoniaque, un sublimé blanc de toluylène-diamine et un résidu d'acide cyanurique. Indépendamment de cette urée, il se forme un autre composé cristallisable qui paraît être l'urée isomérique du monocyanate de toluylène-diamine, déjà obtenu par M. Maerker. La toluylène-urée renferme :

$$\begin{array}{l} CO < \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH \end{array} \\ CO < \begin{array}{l} AzH \\ AzH^2 \end{array} \end{array} > C^7H^6,$$

et l'urée de M. Maerker :

$$CO < \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH - C^7H^6 - AzH^2. \end{array}$$

Le sulfate de toluylène-diamine qui a servi à l'auteur était cristal-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 157. Novembre 1868.

lisé en beaux prismes monocliniques, transparents et fortement biréfrigérants ; il renferme :

$$C^7H^{10}Az^2,H^2SO^4 + H^2O.$$

Il perd son eau à 100°.

Sur la désulfuration des composés sulfurés, par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

— Suite (2). —

La *tricarbhexanilide* $C^3\left(Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right.\right)^6$ ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau bouillante, qui l'abandonne presque entièrement par le refroidissement ; elle se dissout dans 22 parties d'alcool à 0°, et sa solution alcoolique bouillante l'abandonne en aiguilles blanches, tandis que par l'évaporation lente on l'obtient en longs prismes brillants. Elle fond à 143° quand elle est pure, ne se volatilise pas sans décomposition, et pendant sa distillation le thermomètre monte graduellement de 240 à 360°. Elle a des propriétés très-basiques, précipite des sels ferriques et cuivriques, mais non les sels de plomb ; elle absorbe 3 molécules d'acide chlorhydrique gazeux, en s'échauffant ; de ces 3 molécules, l'une se dégage déjà à 100°. Le dichlorhydrate, déjà décrit, se dissout dans 51 parties d'eau à 0°, et le chloroplatinate dans 1100 parties.

Le *diazotate* $C^3\left(Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right.\right)^6,2AzO^3H$ cristallise en lamelles nacrées, réaction alcaline, solubles dans 300 parties d'eau à 0°.

Le *disulfate* $C^3\left(Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right.\right)^6,2SO^4H^2$ cristallise en larges aiguilles, à réaction acide.

Le *dioxalate* $C^3\left(Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right.\right)^6,2C^2O^4H^2$, qui est quadracide comme le précédent, forme des lamelles nacrées blanches, peu solubles.

Tricarbhexatoluide $C^3\left(Az\left\{\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right.\right)^6$. Ce composé se prépare comme le précédent, en employant la sulfocarbotoluide (le cuivre qui convient le mieux pour ces désulfurations est obtenu en précipitant une solution de sulfate de cuivre par le zinc). Il cristallise dans l'alcool en aiguilles nacrées ressemblant beaucoup à la théine, parmi lesquelles on remarque quelquefois des prismes volumineux et limpides. La tricar-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 609.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 484 (1868).

hexatoluide se dissout dans 13part.,5 d'alcool à 0°; elle est plus soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; l'eau la dissout à peine. Elle fond à 123° (20° plus bas que la tricarbhexanilide), et se concrète en une masse vitreuse; distillée, elle laisse beaucoup de charbon. Sa solution aqueuse est alcaline et précipite les sels ferriques, de cuivre et même de plomb. Ses sels cristallisent très-bien et sont moins solubles que ceux de tricarbhexanilide.

Le *dichlorhydrate* se forme par l'action du gaz acide chlorhydrique; l'excès d'acide se dégage à 100°. Ce sel cristallise de sa solution alcoolique froide en prismes limpides, et de sa solution aqueuse en cristaux tabulaires, avec $2H^2O$. Il ne se dissout que dans 170 parties d'eau à 0°; sa solution est alcaline.

Le *chloroplatinate* $C^3\left(Az\left\{\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right.\right)^6,2HCl,PtCl^4$ forme des aiguilles oranges, peu solubles dans l'eau bouillante, et seulement dans 2200 parties d'eau à 0°.

Le *diazotate* cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches, et dans l'eau en prismes incolores, exigeant 1400 parties d'eau à 0° pour se dissoudre.

Le *sulfate* $C^3\left(Az\left\{\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right.\right)^6,SO^4H^2$ cristallise dans l'eau bouillante en lamelles irisées peu solubles.

Action de l'hydrogène naissant sur la sulfocarbanilide, etc. L'hydrogène produit par le zinc et l'acide chlorhydrique ne donne naissance, comme produit final, qu'à de l'aniline, de l'hydrogène sulfuré et probablement du gaz des marais ou du chlorure de méthyle. La sulfocarbotoluide donne de même, mais beaucoup plus lentement, de la toluidine.

Le sulfocyanate de potassium, traité de même, donne de l'hydrogène sulfuré et de la méthylamine, seulement l'action est très-lente.

Action de HCl *aqueux sur la sulfocarbanilide, etc.* La décomposition est complète à 160-170°; avec la sulfocarbanilide, par exemple, il se forme de l'aniline :

$$CS(C^6H^6Az)^2 + 2H^2O + 2HCl = 2C^6H^7Az,HCl + CO^2 + H^2S.$$

Dans cette réaction, il se forme en outre une petite quantité d'une base cristallisée en aiguilles, qui n'a pas été étudiée.

La *tricarbhexanilide* est décomposée à 200°, par l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorhydrate d'aniline et de l'oxyde de carbone.

Sur la constitution de la coumarine et des acides coumarique et mélilotique, par M. R. FITTIG (1).

M. Perkin attribue à la coumarine (2) la formule rationnelle :

$$C^6H^3\begin{cases}CO\\C^2H^3O\end{cases}$$

et, par suite, représente l'acide coumarique par :

$$C^6H^4\begin{cases}COHO\\C^2H^3O\end{cases}.$$

Cette manière de voir ne s'accorde pas avec les réactions de ces deux corps, et du reste il n'est pas probable qu'un H du résidu de la benzine soit éliminé pour former de l'eau comme l'admet M. Perkin. Suivant l'auteur, au contraire, la réaction est analogue à celle qui a lieu lorsqu'on prépare l'acide cinnamique avec le chlorure d'acétyle et l'hydrure de benzoïle ; elle est exprimée par l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}NaO\\CHO\end{cases} + \begin{matrix}CH^3CO\\CH^3CO\end{matrix}\Big\}O = C^6H^4\begin{cases}HO\\CH{=}CH{-}COHO\end{cases} + CH^3CONaO,$$

et l'acide coumarique pourrait être envisagé comme de l'acide oxycinnamique. L'acide coumarique formé se décompose, comme l'acide lactique, en eau et anhydride coumarique ou coumarine, d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}HO\\CH{=}CH{-}COHO\end{cases} = C^6H^4\Big\{CH{=}CH{-}COO + H^2O.$$

La transformation facile de la coumarine en acide coumarique s'explique très-bien en admettant cette constitution. La décomposition de l'acide coumarique en acides salicylique et acétique s'accorde également avec cette formule ; il est très-probable aussi que l'acide coumarique est à l'acide cinnamique ce que l'acide salicylique est à l'acide benzoïque. L'hydrogène naissant transforme l'acide coumarique en acide mélilotique, comme il transforme l'acide cinnamique en acide hydrocinnamique (acide phénylpropionique).

$$\underset{\text{Acide coumarique.}}{C^6H^4\begin{cases}HO\\CH{=}CH{-}COHO\end{cases}} + 2H = \underset{\text{Acide mélilotique.}}{C^6H^4\begin{cases}HO\\C^2H{=}CH^2{-}COHO.\end{cases}}$$

L'acide mélilotique est par conséquent de l'acide oxyphénolpropionique, isomérique avec l'acide phénylelactique. En chauffant l'acide

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 595 (1868).

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 279 (1868).

mélilotique, on le transforme en anhydride mélilotique, hydrocoumarine et eau.

L'auteur fait voir aussi que plusieurs réactions pour lesquelles M. Perkin (1) n'a pas trouvé d'explications sont interprétées facilement lorsqu'on adopte sa manière de voir. Nous renvoyons, pour cette partie du travail, au mémoire original.

Sur quelques dérivés de la thiosinnamine, par R. MALY (2).

L'auteur a fait voir dans un précédent mémoire (3) que la thiosinnamine se combine à une molécule de brome, dont les deux atomes occupent des places différentes. Depuis lors il a trouvé que l'iode et le cyanogène se comportent de même. Une solution alcoolique de thiosinnamine, ajoutée à une solution d'iode, jusqu'à ce que celle-ci soit décolorée, donne, par l'évaporation, des cristaux durs, brillants, à peine colorés, dont la composition est exprimée par la formule :

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H^2\\ CS\end{matrix}\right\}Az.\\ \left.\begin{matrix}C^3H^5.H\\ I\end{matrix}\right\}Az.I\end{matrix}$$

Dans ce corps, qui constitue le diiodure de thiosinnamine, les deux atomes d'iode n'occupent pas la même position, car, traité par le chlorure d'argent, il n'échange que la moitié de l'iode contre du chlore. L'iodochlorure de thiosinnamine résultant de cette substitution forme de petits cristaux incolores. En faisant réagir le cyanure d'argent sur le diiodure de thiosinnamine, il se précipite de l'iodure d'argent et la solution dépose par l'évaporation une poudre blanche d'une combinaison de cyanure d'argent et de cyaniodure de thiosinnamine.

Les iodures alcooliques, de même que le brome, s'ajoutent directement à la thiosinnamine. Une solution alcoolique de thiosinnamine et d'iodure d'éthyle fournit par l'évaporation de grands cristaux incolores, fusibles à 72°, dont la composition est :

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H^2\\ CS\end{matrix}\right\}Az\\ \left.\begin{matrix}C^3H^5.H\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}Az.I.\end{matrix}$$

Une solution de nitrate d'argent précipite tout l'iode que renferme

(1) *Bullet. de la Soc. chim.*, nouv. série, t. VIII (1867), et t. IX, p. 282 (1868).

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 409 (1868).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. VIII, p. 129.

cette combinaison. L'iodure d'amyle donne une combinaison analogue.

Lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène dans une solution alcoolique de thiosinnamine, elle se colore en brun et s'échauffe légèrement. La liqueur saturée de cyanogène laisse déposer des cristaux bruns, qu'on purifie par des lavages à l'alcool froid et par plusieurs cristallisations dans le même dissolvant à chaud. La substance constitue des feuilles microscopiques jaune d'or, de dicyanure de thiosinnamine, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'éther, la benzine et l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant; l'oxyde d'argent ne le décompose pas.

Ce dicyanure se dissout dans l'acide sulfurique étendu, surtout à chaud, et la liqueur dépose par le refroidissement des aiguilles agglomérées d'un jaune citrin. L'eau mère contient beaucoup de sulfate d'ammoniaque. Par quelques cristallisations dans l'eau chaude on peut enlever les dernières traces de sulfate. La composition de ce corps correspond à la formule $C^6H^6Az^2SO^2$ et sa formation s'explique par l'équation suivante :

$$C^5H^8Az^4S + SH^2O^4 + 2H^2O = C^6H^6Az^2SO^2 + S(AzH^4)^2O^4.$$

Il est assez soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; il fond entre 89 et 90° et se sublime presque sans décomposition. Sa solution aqueuse est acide au papier de tournesol et précipite par les sels d'argent, de plomb et par l'eau de baryte; mais ces précipités se décomposent immédiatement (voy. plus bas). L'acide nitrique décolore sa solution avec formation d'acide sulfurique; le zinc et l'acide sulfurique le décolorent de même et il se dégage de l'hydrogène sulfuré. L'acide sulfurique dissout ce corps en se colorant en rouge orangé.

Ce composé, que l'auteur nomme *oxallylthiosinnamine*, contient deux fois CO provenant des $2CAz$ que renferme le dicyanure qui lui donne naissance; mais ces $2CO$ se sont condensés pour former le radical de l'acide oxalique C^2O^2, ainsi qu'il résulte des réactions suivantes.

Sa solution est précipitée comme on l'a vu par l'eau de baryte; mais ce précipité n'est autre chose que de l'oxalate de baryte, et la solution aqueuse contient de la thiosinnamine. L'oxallylthiosinnamine se décompose donc d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ CS\\ C^3H^5.H\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}Ba\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H^3\\ CS\\ C^3H^5.H\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}Ba\\ C^2O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

La solution de l'oxallylthiosinnamine précipite en jaune d'œuf par le nitrate d'argent. Ce précipité noircit bientôt et consiste alors en sulfure d'argent. La liqueur filtrée dépose par l'évaporation de petites aiguilles soyeuses dont la formule est :

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C^2O^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{C^4H^5.Ag}\end{array}\right\}\mathrm{Az^2}.$$

Lorsqu'on emploie un excès de nitrate d'argent et qu'on opère à chaud, la solution dépose, à côté du sulfure, de l'oxalate d'argent et de l'allylurée qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 141°.

Sur le carvol et le cymol, par M. ARNDT (1).

Le carvol tiré de l'essence de carvi représente le cymol dans lequel H est remplacé par HO; on pouvait donc croire qu'il constitue un phénol; cependant il ne se combine pas à la potasse, mais donne par son traitement du carvacrol présentant la composition et les propriétés de l'acide phénique. Traité à chaud par de la poussière de zinc, le carvol fournit deux hydrocarbures. L'un d'eux, rectifié sur du sodium, renferme $\mathrm{C^{10}H^{10}}$ et bout à 173°; l'autre, $\mathrm{C^{10}H^{14}}$, bout à 176-178°; le premier résulte évidemment du second par fixation d'hydrogène, produit par l'action du zinc sur l'hydrate de zinc contenu dans la poussière de zinc; aussi sa production est-elle plus abondante lorsqu'on emploie le carvol humide.

L'hydrocarbure $\mathrm{C^{10}H^{16}}$ donne de l'acide téréphtalique lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique, tandis que son isomère, le carvène, donne de l'acide acétique et une résine; il paraît au contraire identique avec le cymol et donne les mêmes dérivés sulfoconjugués que ce dernier.

Sur les principes de la racine de ciguë, par M. H. van ANKUM (2).

Huile essentielle. Cette huile n'est pas toxique; sa densité à 18° est égale à 0,87038; elle ne renferme pas de principe oxygéné, et sa composition correspond à la formule $\mathrm{C^{20}H^{16}}$ ($C = 6$; $H = 1$) : densité de vapeur par rapport à l'hydrogène $= 69{,}442$, la densité théorique étant 68. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool absolu,

(1) *Deutsche Chemische Gesellsch.*, 1868, p. 203.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CV, p. 151, 1868, n° 19.

l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, mais elle exige pour se dissoudre 4 parties 82 d'alcool de 0,84 de densité, et 8 parties 65 d'alcool de 0,85 de densité. Elle dissout le phosphore et l'iode, ainsi que le soufre. Son pouvoir rotatoire est égal à + 14°,7 pour le rayon jaune et pour une longueur de 10 centimètres (le liquide bouillait entre 166 et 174°).

Cette essence, que l'auteur nomme cicutène, est susceptible de former un hydrate solide ayant la même forme que l'hydrate de térébenthine, et doué d'une odeur camphrée. Elle absorbe l'acide chlorhydrique en donnant une combinaison qui se solidifie dans un mélange réfrigérant. Le chlore attaque le cicutène, avec formation d'acide chlorhydrique, en donnant un liquide visqueux et camphré qui renferme $C^{20}H^{12}Cl^{4}$. L'iode, mis subitement et en grande quantité en contact avec le cicutène, produit une explosion.

Principe actif. On admet que le principe actif de la cigüe (*cicuta virosa*) est un alcaloïde volatil nommé la *cicutine*, sur lequel les données sont assez vagues. L'auteur a constaté que la racine de cigüe ne renferme aucun alcaloïde volatil, et que son extrait aqueux ne renferme pas d'alcali solide. Le principe actif est un corps neutre que l'auteur n'a pas pu isoler à l'état de pureté et que l'on obtient en épuisant par l'alcool la racine préalablement épuisée par l'eau. Ce principe reste, après évaporation, à l'état d'un mélange résineux; les solutions métalliques ne le précipitent pas.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Coloration de divers métaux en nuances variées et solides, par M. PUSCHER (1).

M. Otto Reinsch a fait connaître un procédé de teinture des métaux par l'emploi du sulfure d'ammonium qui détermine la formation d'une légère couche de sulfure métallique, ou par l'application de vernis colorés avec les dérivés de l'aniline; les couleurs obtenues par ces deux procédés se modifient rapidement au contact de l'air et ne sont pas, en outre, d'une application très-facile.

Le procédé de M. Puscher consiste à former à la surface du métal

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxc, p. 421.

une couche de sulfure assez épaisse, inaltérable par conséquent aux agents chimiques les plus énergiques ; il s'applique avec la plus grande facilité et permet de réaliser les nuances les plus variées. Sur le laiton notamment on peut, selon la durée de la teinture, obtenir du iaune d'or, du rouge cuivre, du cramoisi, du bleu, du bleu clair et finalement du bleu rosé. Ces couleurs sont toutes très-solides et supportent aisément le polissage.

Le bain au moyen duquel on réalise ces effets se compose d'un litre d'eau tenant en dissolution 45 grammes d'hyposulfite de sodium et 15 grammes d'acétate de plomb : on sait que l'hyposulfite de plomb se décompose rapidement aux environs de l'ébullition, en donnant naissance à du sulfure de plomb. Il suffit donc de plonger les objets à teindre dans ce bain, maintenu à une température constante de 90 à 100°, pour les voir se recouvrir d'une couche très-adhérente de sulfure de plomb coloré en nuances variables d'après la durée de l'immersion.

Le fer se colore toujours en bleu; le zinc en bronze; le cuivre en toutes les couleurs susmentionnées, sauf le jaune d'or; quant au plomb et à l'étain, ils restent absolument sans changement.

Si l'on remplace l'acétate de plomb par un poids égal de sulfate de cuivre, on obtient avec le laiton et le clinquant d'or un rouge très-beau, puis un beau vert et finalement un brun chatoyant très-riche. Le zinc détermine dans le bain de teinture la précipitation de flocons noirs de sulfure de cuivre, sans qu'il se teigne en aucune façon, mais si l'on y ajoute 1/3 environ du poids ordinaire d'acétate de plomb, on produit une teinture noire très-solide, qui gagne encore en intensité et en solidité lorsqu'on la recouvre d'une légère couche de cire, qu'il est bon du reste d'employer aussi pour les autres couleurs.

On peut obtenir de beaux effets marbrés en recouvrant des feuilles de laiton avec une dissolution de plomb épaissie à la gomme adraganthe, chauffant à 100°, et portant ensuite dans le bain d'hyposulfite de plomb. L'émétique donne des effets analogues, mais moins rapidement.

Les bains d'hyposulfite de plomb se conservent inaltérés; ils peuvent servir plusieurs fois sans inconvénient. Ch. L.

Action de la chaleur sur le charbon de terre,
par M. RICHTERS (1).

Lorsqu'on chauffe dans une étuve à 180-200° du charbon de terre pulvérisé et préalablement desséché, on remarque qu'il augmente de poids assez rapidement; après 12 heures, cette augmentation est de quelques centièmes; elle atteint son maximum après 20 heures. Si l'on chauffe davantage, on constate alors une perte de poids.

Le charbon de terre qui a ainsi augmenté de poids diffère du charbon primitif :

1° Par un poids spécifique plus élevé;

2° Par la manière dont il se comporte à la calcination;

3° Par la facilité avec laquelle il attire l'humidité de l'air;

4° Par sa composition chimique.

1. Le poids spécifique du charbon non chauffé étant 1,327, 1,319, 1,299, celui du même charbon chauffé est 1,495, 1,496, 1,471.

2. Soumis à l'action de la chaleur dans un creuset, le charbon chauffé ne fournit pas de coke, et les modifications qu'il subit par la calcination sont si peu sensibles que le charbon calciné ne diffère que peu ou même pas du tout du charbon non calciné. Lorsqu'on le soumet brusquement à la calcination, on observe un dégagement simultané de gaz, entraînant des particules de charbon et brûlant avec une flamme peu éclairante, nullement fuligineuse. Une fois le dégagement de gaz terminé, on n'observe plus de diminution sensible dans le poids du charbon. A la distillation sèche, on obtient d'abord des produits acides; ce charbon se comporte donc comme le bois ou la tourbe. Les produits alcalins ne viennent qu'ensuite. Il ne se produit pas du tout de goudron;

3. Le charbon chauffé, exposé pendant un jour et demi sur un verre de montre dans le laboratoire peu humide de l'auteur, a augmenté de près de 5 p. $^0/_0$ de son poids; cette augmentation de poids est due à l'humidité de l'air; une dessiccation d'un quart d'heure à 105° a donné les chiffres primitivement observés. Dans les mêmes conditions le charbon non chauffé n'augmente que de 1,8 p. $^0/_0$.

4. Pour ce qui concerne la composition chimique du charbon chauffé, elle diffère de celle du charbon ordinaire par une perte notable en carbone et en hydrogène, et une augmentation en oxygène (et en azote ?).

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxc, p. 398.

Le carbone et l'hydrogène disparaissent à l'état d'acide carbonique et d'eau, ainsi que l'auteur l'a constaté en soumettant le charbon enfermé dans un tube en U à une température de 190°, pendant 16 heures, faisant passer un courant d'air lent sur le charbon, et recueillan les gaz dans des tubes à chlorure de calcium, à chaux sodée, etc.

L'augmentation de poids a été de 4,21 p. $^0/_0$.

	Charbon non chauffé.	Charbon chauffé.	104,21 parties charbon chauffé, renfermen t :
C	86,82	82,19	85,65
H	4,26	3,38	3,52
O(et Az)	6,40	11,96	12,47
Cendres	2,52	2,47	2,57
	100,00	100,00	104,21

Ce charbon a donc perdu par le chauffage 0,74 p. $^0/_0$ d'hydrogène et 1,17 p. $^0/_0$ de carbone, tandis qu'il a gagné 6,07 d'oxygène ; le chiffre fourni par le tube à chlorure de calcium = 0,66 d'hydrogène, et par le tube à chaux sodée = 1,25.

A quel état se trouve cet oxygène ? est-il retenu mécaniquement ou se trouve-t-il à l'état de combinaison ? L'auteur n'est pas encore à même de répondre à ces questions ; si d'une part le dégagement de gaz qu'on observe à la calcination rapide du charbon chauffé, de même que quand on le verse dans l'eau, vient à l'appui de la première manière de voir, tandis que la façon dont se comporte le charbon chauffé à la distillation et l'augmentation de son poids spécifique, rendent l'autre manière de voir également possible. CH. L.

Utilisation des déchets de cuir, par M. GUENTHER (1).

Les déchets de cuir représentent une valeur assez considérable ; à Berlin seul, il s'en produit annuellement cent mille kilogrammes. Jusqu'ici ils ne sont réellement pas utilisés d'une façon rationnelle, car la majeure partie est employée comme combustible. L'auteur a cherché à en tirer un parti plus avantageux.

On sait qu'en soumettant le cuir à l'action de la vapeur d'eau à 3 ou 4 atmosphères, il se modifie sans changer de composition chimique ; mais les parties de la peau capables de se transformer en gélatine donnent, sous l'influence de cette température élevée, naissance à la modification insoluble de la gélatine, modification qui n'est pas susceptible d'application.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxc, p. 487.

Il n'en est pas de même lorsqu'on traite le cuir par des acides organiques faibles, à une température ne dépassant pas 80° : dans ces conditions, les parties de la peau capables de se transformer en gélatine se dissolvent sans donner naissance à la modification insoluble. Il faut très-peu d'acide pour amener ce résultat ; 15 grammes d'acide tartrique ou 30 grammes de crème de tartre suffisent pour 1 kilogr. de cuir ; l'acide oxalique agit plus énergiquement et, par sa manière de se comporter, se rapproche de l'acide sulfurique, qui détermine la formation de glycocolle, etc.

L'auteur recommande spécialement l'emploi de l'acide acétique les déchets de cuir sont mélangés avec 10 p. % d'eau et 3 à 4 p. % d'acide acétique ($D = 1{,}0601$) dans une chaudière en cuivre chauffée au bain-marie ou à la vapeur ; en maintenant la température à 80°, on obtient la dissolution en 3 à 4 heures. Pour que la masse devienne complétement homogène, il est bon de chauffer un peu plus longtemps et de brasser fréquemment, parce que l'huile que renferme le cuir ne se mélange bien au reste que quand toute l'eau s'est évaporée. Dans certains cas, la présence de cette huile peut être nuisible ; il faut alors en priver préalablement le cuir, soit par un passage dans une dissolution alcaline faible et bouillante, soit par un traitement au sulfure de carbone.

Après refroidissement, on obtient une masse qui reste pendant longtemps molle et flexible ; si on veut l'avoir plus dure, il suffit de la laver à l'eau bouillante, dans laquelle elle est tout à fait insoluble, et qui la débarrasse de l'acide acétique. Lorsqu'au contraire on désire une pâte plus molle, il faut prendre 10 p. % au lieu de 4 p. % d'acide acétique, et prendre, au lieu d'eau, de la glycérine en quantité égale à celle du cuir.

Cette préparation peut servir à divers usages de la colle forte.

On peut aussi la mélanger avec la pâte de caoutchouc et de sulfure de carbone, et obtenir ainsi une préparation qui, par son bon marché et ses propriétés hydrofuges, est susceptible de beaucoup d'emplois. Il est bon d'y ajouter un peu de fleurs de soufre, non pas qu'il puisse y avoir vulcanisation à cette basse température, mais l'auteur a constaté son effet utile.

La glycérine peut être remplacée par de l'huile ou du goudron de bois ; mais la dissolution s'opère un peu moins facilement.

Lorsqu'on traite le cuir par l'acide tartrique dans les proportions indiquées plus haut, on produit une masse qui durcit rapidement par le refroidissement ; en la lavant à l'eau chaude pour enlever tout

l'acide, on la moule aisément et on peut obtenir ainsi toutes sortes d'objets qui deviennent, après quelques jours, durs et résistants.

On sait que, quoique le tannin soit précipité de ses solutions par les acides minéraux et par quelques sels métalliques, sa combinaison avec la peau est extrêmement stable.

Lorsqu'on lave à l'eau le cuir traité par l'acide tartrique, et qu'on le fait bouillir ensuite dans de l'acide sulfurique faible (22 grammes d'acide à 66°, étendus de 2 litres d'eau, pour 500 grammes de cuir), il se dissout rapidement; l'acide sulfurique se combine au tannin, le précipité et la liqueur surnageant ce précipité se composent de gélatine régénérée, qu'on débarrasse de l'excès d'acide sulfurique par du carbonate de baryum.

Le problème paraît ainsi résolu; malheureusement, l'auteur n'a réussi que quelques fois, et, dans la majorité des cas, l'acide sulfurique agit sur les matières gélatineuses et les décompose, au lieu de précipiter le tannin.

L'acide phosphorique réussit mieux, mais la combinaison de tannin et d'acide phosphorique ne se sépare pas facilement.

L'acide chlorhydrique ne peut pas être employé parce qu'on ne pourrait ensuite en enlever l'excès, tous les chlorures étant solubles dans l'eau.

L'acide nitrique ne donne pas non plus le résultat cherché; car, on le sait, il attaque rapidement le cuir et produit de l'acide picrique et de l'acide oxalique; l'auteur admet que cette préparation d'acide picrique est extrêmement avantageuse.

L'emploi des sels métalliques qui précipitent le tannin ne peut être industriel à cause de leur prix élevé.

Enfin les agents d'oxydation ou de réduction donnent des résultats complexes et doivent aussi être écartés.

L'action des alcalis sur le cuir dissous est très-simple, comme on devait s'y attendre : avec les alcalis concentrés, il y a destruction du tannin et altération de la gélatine. Mais avec des dissolutions de soude très-faibles, on peut facilement et économiquement extraire la gélaine du cuir modifié par l'acide tartrique. Il suffit pour cela de faire bouillir la masse avec une dissolution très-faible de soude, puis de la transformer en lames minces, en la faisant passer entre deux rouleaux.

Ces plaques sont exposées à l'air, qui, en présence de l'alcali, détruit rapidement le tannin; après quelques jours, on fait de nouveau bouillir avec la soude, et on recommence la même opération

4 ou 5 fois, de manière à ce que tout le tannin soit ainsi détruit. Après quoi on extrait la gélatine par les moyens ordinaires. Ch. L.

Action de la lumière sur les huiles minérales,
par M. GROTOWSKY (1).

L'auteur a constaté que, sous l'influence de la lumière, les huiles minérales ont la propriété d'absorber l'oxygène de l'air et de le transformer en ozone; il n'y a pas de combinaison chimique, l'ozone reste libre et oxyde aisément les corps avec lesquels il est mis en contact. L'odeur des huiles est complétement modifiée lorsqu'elles renferment de l'ozone; elles ne sont plus susceptibles de brûler; elles attaquent rapidement les bouchons de liége.

La couleur du verre dans lequel les huiles sont renfermées influe beaucoup sur l'absorption de l'oxygène; l'auteur a constaté les faits suivants après trois mois d'expérience :

1. Le photogène et l'huile solaire conservent toutes leurs propriétés lorsqu'ils sont renfermés dans des barils de fer.

2. Dans des touries de verre blanc protégées par de la paille, légères modifications, mais peu nuisibles.

3. Touries de verre blanc, peint en noir, traces d'ozone, bouchons inattaqués.

4. Touries de verre blanc, non protégées : huiles très-chargées en ozone, brûlant très-mal; coloration jaune très-marquée; la densité a augmenté de 0,003.

5. Touries de verre vert, non protégées : huiles chargées d'ozone, mais brûlant néanmoins bien ; bouchons attaqués ; couleur de l'huile peu modifiée.

6. Touries de verre vert, peintes en noir : ozone, mais pas d'altération sensible.

7. Touries de verre vert empaillées; traces d'ozone, coloration légèrement jaunâtre; l'huile brûle sans aucun défaut.

8. Pétrole d'Amérique, dans des touries de verre blanc, non protégées : extrêmement chargé en ozone, ne brûle presque plus; couleur jaune, poids spécifique augmenté de 0,005.

9. Le même à l'abri de la lumière se conserve inaltéré. Ch. L.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxci, p. 173.

Etude chimique de cinq gaz des sources de pétrole de l'Amérique du Nord, par M. FOUQUÉ (1).

Ces gaz, rapportés de la région pétrolifère de l'Amérique du Nord par M. Foucou, sont des mélanges, en proportions diverses, des carbures d'hydrogène de la formule $C^{2n}H^{2n+2}$. Le plus carburé est celui de Pioner-Run, dont la composition élémentaire se rapproche beaucoup de la formule de l'hydrure de propyle C^6H^8. Viennent ensuite les gaz de Fredonia, et de Petrolia dont la composition est voisine de celle d'un mélange, à parties égales, de gaz des marais, C^2H^4, et d'hydrure d'éthyle, C^4H^6. Enfin, le minimum de carburation est offert par les gaz de Roger's Gulch et de Burning Springs, dans lesquels on ne trouve d'autre élément combustible que le gaz des marais. Tous ces gaz contiennent de très-petites quantités d'acide carbonique, sauf un seul, celui de Roger's Gulch, qui en renferme 15,86 p. $^0/_0$. Tous renferment aussi de faibles proportions d'azote; celui qui en contient le plus est celui de Fredonia, qui n'en possède pourtant que 1,55 p. $^0/_0$.

Aucun des gaz étudiés ne contient d'hydrogène libre, d'acétylène, d'oxyde de carbone, ni aucun carbure de la série de l'éthylène.

L'auteur s'est servi de l'appareil Doyère. Il a reconnu la nécessité des précautions suivantes : 1° il faut éviter, pendant la durée de chaque expérience, des variations trop considérables de température, dont le régulateur ne corrige pas complétement l'influence fâcheuse; 2° on doit regarder la graduation du tube mesureur comme arbitraire, et fixer la capacité de chacune de ses divisions par l'introduction de petites quantités d'air de volume connu dans le tube mesureur rempli de mercure et mis en place sur la cuve; 3° l'auteur considérait comme nuls les résultats des analyses eudiométriques dans lesquelles l'excès d'oxygène employé n'est pas extrêmement petit.

Emploi du pétrole dans la vulcanisation, par M. HUMPHREY (2).

L'auteur propose l'emploi du pétrole dans la vulcanisation, pour remplacer le sulfure de carbone; il a, comme ce dernier corps, la propriété de dissoudre le chlorure de soufre; son prix de revient est peu élevé et il a sur le sulfure de carbone l'avantage d'être d'une innocuité complète pour la santé des ouvriers.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1045.

(2) Dingler's *Polyt Journ.*, t. CXCI, p 87.

Il est nécessaire que le pétrole employé soit complétement privé d'eau, qui décompose le chlorure de soufre : on l'agite avec 10 p. $^0/_0$ d'acide sulfurique, puis après décantation on le distille dans un vase parfaitement sec, avec 200 à 250 grammes de chaux vive en poudre et une petite quantité de peroxyde manganèse par hectolitre de pétrole. CH. L.

Préparation du cuivre pulvérulent, par M. STOLBA (1).

L'auteur prend une solution ammoniacale de cuivre, préparée au moyen du sulfate de cuivre et d'un excès d'ammoniaque; on ajoute du sucre de raisin, puis de la soude caustique jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent : on fait bouillir ensuite environ dix minutes.

Pour recueillir le cuivre métallique ainsi formé, on peut décanter et filtrer, mais la filtration s'opère mal, et il est préférable d'aciduler préalablement la liqueur et de jeter le tout sur un filtre ; le cuivre filtré est séché à une douce température. CH. L.

Étamage du laiton et du cuivre, par M. HILLER (2).

La méthode ordinaire de *blanchiment*, au moyen de l'étain et de la crème de tartre, donne en général de bons résultats. L'auteur trouve le procédé suivant plus avantageux : il dissout 15 grammes de sel d'étain dans 150 grammes d'eau et y ajoute une dissolution de 30 grammes de potasse caustique dans 300 grammes d'eau.

Les objets à blanchir sont disposés sur une feuille d'étain à laquelle il est convenable de donner la forme d'un entonnoir percé de trous, et portés ainsi dans un vase approprié : on y verse la solution d'étain et on chauffe en remuant les objets à étamer avec une baguette d'étain; au bout de quelques minutes, ils sont recouverts d'une couche métallique d'un blanc d'argent. CH. L.

Fabrication du chlore, par M. DEACON (3).

L'auteur réalise la production continue du chlore en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique et d'air préalablement chauffés « sur des composés possédant la propriété d'absorber l'oxygène, et,

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t, CXC, p. 495.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXC, p. 494.
(3) Brevet n° 82991.

après avoir été traités par l'acide chlorhydrique, de décomposer ce acide et de développer du chlore. »

Son mode opératoire consiste à faire passer l'acide chlorhydrique mélangé d'air chaud sur des substances poreuses, briques, etc., imprégnées de différents sels métalliques et maintenues à une température élevée. Les sels auxquels il donne la préférence sont les sels de cuivre; il utilise également les sels de manganèse et de plomb, mais ces derniers sont moins avantageux à cause de la température élevée qu'ils nécessitent pour favoriser la réaction. CH. L.

Sur l'emploi du fluorure du calcium à la place de la chaux dans la fabrication du verre, par M. RICHTERS (1).

Dans la fabrication du carbonate de sodium au moyen de la cryolithe, on obtient une grande quantité de fluorure de calcium, comme produit accessoire. On ne peut l'employer comme fondant dans la métallurgie, parce qu'en raison de son état de division et des courants d'air énergiques qui sont inhérents aux opérations métallurgiques, il donne lieu à des pertes mécaniques importantes. Certains fabricants ont pu cependant, avec plus ou moins de succès, obvier à cet inconvénient en moulant le fondant.

L'auteur propose de l'employer dans la fabrication du verre.

Voici la composition des matières employées auparavant à la verrerie de Saarau (Silésie) :

Sable	98,15	116,40
Chaux	12,93	15,55
Sulfate de sodium I (2)	6,41	7,88
Sulfate de sodium II	60,40	82,30
Peroxyde de manganèse	8,07	9,81
Charbon de bois	2,69	3,00
Déchets de verre, *groisil*	261,00	248,00

La proportion de sel de Glauber est extrêmement considérable, on le voit, dans ces compositions, même si l'on tient compte de la nature du sel nº II, dont l'usage est introduit dans cette fabrique depuis quelques années.

Le remplacement de la chaux par le fluorure de calcium a donné à l'auteur des résultats très-satisfaisants; il a permis notamment d'économiser une forte proportion de sulfate de sodium.

(1) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CXCI, p. 301.

(2) Le sulfate de sodium II renferme 50 p. % ClNa et 50 p. % SO^4Na^2; le sulfate I, 95 p. % SO^4Na^2.
Le peroxyde de manganèse sert surtout pour colorer le verre à bouteilles.

La chaux est infusible, le fluorure de calcium est fusible. Dans une composition de sable, de chaux et de sel de Glauber, deux des éléments nécessaires à la formation du verre sont infusibles, un seul est fusible. Si l'on remplace la chaux par le fluorure on aura deux corps fusible contre un seul infusible.

Si l'on songe que la haute température de la cuite est nécessaire non pas autant à fondre le verre une fois formé qu'à déterminer la formation de ce verre, on comprendra que cette formation sera d'autant plus aisée que la proportion des éléments fusibles l'emportera sur celle des éléments qui ne le sont pas. Une grande proportion du sel de Glauber employé n'est certainement pas nécessaire à la constitution du verre et n'est usitée que pour faciliter sa formation.

La composition adoptée par l'auteur a été la suivante :

Sable	115,44	114,90
Fluorure de calcium	27,69	26,65
Sel de Glauber I	4,90	4,88
Sel de Glauber II	39,42	42,99
Peroxyde de manganèse	4,00	10,60
Charbon de bois	2,00	2,00
Groisil	299,00	309,00

On voit que la proportion de sel de Glauber a été diminuée d'environ 50 p. %. Le fluorure de calcium renfermait à la vérité 4,5 à 5 p. % de carbonate de sodium, mais cela est fort peu de chose relativement à l'économie réalisée sur le sulfate.

Le fluorure de calcium humide a été calciné avant son emploi et employé à l'état de poudre grossière.

On peut encore diminuer davantage la proportion du sulfate de sodium, mais le verre tend alors à cristalliser et se fend par conséquent plus facilement.

La présence dans le fluorure de calcium d'une quantité notable d'oxyde de fer limite son emploi aux verres colorés. Ch. L.

Fabrication du glucose, par M. MAUBRÉ (1).

Dans la fabrication du glucose par l'amidon et l'acide sulfurique, la transformation n'est complète, sous la pression ordinaire, qu'après une très-longue ébullition ; aussi la majeure partie des fabricants livrent-ils au commerce des glucoses encore très-riches en dextrine : l'alcool détermine un précipité de dextrine dans la solution de pareils glucoses et peut servir de réactif pour reconnaître leur pureté.

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CXCI, p. 343.

L'auteur opère la transformation de l'amidon à une température de 160° : il se sert de chaudières en tôle, doublées de plomb, munies à l'intérieur d'un tuyau de vapeur percé de trous : elles sont en outre garnies de soupapes de sûreté, de thermomètres, etc. On verse dans la chaudière 28 kilogrammes d'acide sulfurique à 60°, étendus de 2800 litres d'eau, et on chauffe ce mélange à 100°; d'autre part, on prépare dans une cuve en bois un mélange de 28 kilogrammes d'acide sulfurique et de 2500 litres d'eau qu'on chauffe à 30°, et on y ajoute 1120 kilogrammes d'eau douce, puis on chauffe à 38°, en remuant constamment. On verse peu à peu cette liqueur dans la première maintenue bouillante, puis on ferme l'appareil et on porte la température à 160°. On maintient cette pression dans la chaudière et on essaye de temps en temps si la transformation est complète, ce qui arrive après 2 à 4 heures de chauffage. A ce moment on fait écouler le liquide dans une cuve en bois, on le sature par 84 kilos de craie délayée dans 50 litres d'eau, puis après filtration on évapore à 20° B., et on clarifie avec du sang et du charbon animal. On obtient ainsi un produit parfaitement pur, sans odeur empyreumatique et sans amertume. CH. L.

Blanchiment du bois, par M. ORIOLI (1).

M. Orioli a observé que le chlorure de chaux a la propriété, lorsqu'on ne l'emploie pas en très-fortes proportions, de colorer la fibre du bois en jaune; que tous les acides énergiques déterminent la coloration de cette fibre en rouge sous l'influence simultanée du soleil ou du temps et de l'humidité; enfin que les plus petites traces amènent au bout de peu de temps de coloration des fibres en noir.

Ces circonstances disparaissent lorsqu'on traite le bois (100 kilos) par de l'acide oxalique (400 grammes) et du sulfate d'aluminium exempt de fer (1 kil.). L'acide oxalique agit comme un décolorant très-énergique sur les matières végétales; le sulfate d'aluminium ne blanchit pas à la vérité, mais il forme avec la matière colorante du bois une laque presque incolore. CH. L.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 343.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 4 JUIN 1869.

Présidence de M. Friedel.

La Société reçoit :

Le *Cours de chimie pratique à l'usage des étudiants en médecine,* par M. ODLING, traduit par M. NAQUET.

Trois mémoires de M. PATERNO : *Action du perchlorure de phosphore sur le chloral. — Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde bichlorée. — Recherches sur l'aldéhyde bichlorée.*

Un mémoire anglais de M. TICHBORNE, *sur la colophonine et l'hydrate colophonique.*

N° 22 du *Journal d'agriculture pratique* de M. LECOUTEUX.

M. LOUGUININE expose ses recherches sur le goudron de bouleau. Soumis à la distillation avec de l'eau, ce goudron fournit une huile légère, jaunâtre, qui, traitée par la potasse, fournit une combinaison cristallisée due à un phénol qui constitue à peu près 1/15 de l'huile distillée. Le reste, soumis à la distillation fractionnée, commence à bouillir à 160° et passe principalement entre 160 et 180°; cette portion constitue du térébène; finalement, il distille un liquide rouge par transmission et vert par réflexion. Le phénol extrait du goudron de bouleau possède l'odeur du cuir de Russie, et c'est lui qui communique à ce cuir ses propriétés particulières.

M. GRIMAUX, à l'occasion d'un mémoire récent de MM. Limpricht et Schwanert sur la constitution des composés de la série stilbénique, rappelle qu'il a déjà formulé les mêmes relations dans une note publiée au *Bulletin de la Société* en 1867.

M. FRIEDEL entretient la Société de la formation des chlorures d'acides. L'anhydride phosphorique ne réagit pas à 0° sur l'acide acétique cristallisable; si l'on traite le mélange par du gaz chlorhydrique sec, on obtient du chlorure d'acétyle. On ne peut objecter ici qu'il y a formation préalable d'anhydride acétique et que le chlorure d'acétyle

formé résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride acétique, réaction observée par M. Gal. On obtient de même le chlorure de benzoïle, qui peut ainsi être préparé facilement en grande quantité.

M. SILVA décrit la préparation et les propriétés du succinate d'isopropyle obtenu par l'action du succinate d'argent sur l'iodure d'isopropyle. Il bout à 228°, sous une pression de 761 millimètres.

M. WYROUBOFF présente des observations sur quelques ferrocyanures, notamment sur le brun de Hatchett, et combat les assertions de M. Reindel.

M. JOFFRE fait connaître la composition d'un carbonate de soude naturel, cristallisé, trouvé dans le Fezzan; c'est un sesquicarbonate

$$2NaO,3CO^2 + 4HO.$$

M. THIERCELIN présente quelques considérations sur la formation des gisements de salpêtre sur les côtes du Pérou et sur l'absence de l'iode dans quelques-uns de ces gisements, notamment dans ceux qui sont le plus rapprochés des sources de sel marin.

SÉANCE DU 18 JUIN 1869.

Présidence de M. Le Blanc.

MM. EUGÈNE CAIGNET, pharmacien à Chauny (Aisne) et EGHIS sont nommés membres non résidants.

M. BOUCHARDAT communique quelques observations sur la cinchonine; cette base fond de 256 à 262°, suivant les échantillons; elle commence à se sublimer à 275° dans un courant d'acide carbonique; mais si on la maintient pendant longtemps à 150°, elle s'altère en donnant des bases liquides volatiles. Le sulfate fond à 188°, température corrigée.

M. WYROUBOFF annonce qu'il a obtenu, avec M. MARCANO, un sulfocyanate de platine ayant pour composition $(CyS^2)^4Pt+2HO$, cristallisé en prismes doublement obliques, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient par l'addition d'un grand excès de sulfocyanate de potassium à une solution très-étendue de bichlorure de platine.

M. WYROUBOFF présente ensuite quelques considérations relatives à la présence des pyramides obtuses qui se présentent sur certains cristaux cubiques, notamment sur ceux de fluorure.

M. SCHUTZENBERGER communique : 1° Un travail de MM. FERROUILLAT et SAVIGNY sur l'inuline et ses dérivés acétiques;

2° Un travail de M. Koch sur la toluylène-diamine; M. Koch a obtenu, par l'action de l'anhydride acétique, l'acétotoluylène-diamine, puis, par l'action du brome sur ce corps, l'acétotoluylène-diamine monobromée qui, par la saponification, fournit la toluylène-diamine monobromée.

3° Un travail de M. Grange sur les dérivés acétiques de la mannite et de la dulcite.

M. Schutzenberger ajoute quelques faits nouveaux concernant ses recherches synthétiques sur les glucosides.

M. Jungfleisch, à l'occasion du travail de MM. Ferrouillat et Savigny sur l'inuline, annonce qu'il étudie avec M. Lefranc l'inuline de *l'atractylis gummifera*. Cette inuline donne, en se saccharifiant, un sucre lévogyre; il a obtenu ainsi une matière sucrée, cristallisable et bien définie.

M. Chevalet entretient la société de la composition des eaux-vannes de Bondy et des méthodes analytiques employées.

M. Bourgougnou a également analysé des échantillons d'eaux-vannes; il entre dans quelques détails sur leur désinfection, leur utilisation et leur composition.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Synthèse d'un nouveau butylène, l'éthyle-vinyle, par M. M. WURTZ.

J'ai décrit, il y a quelque temps, le méthyle-allyle, qui est un des isomères du butylène, et que j'ai obtenu par l'action du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'allyle.

J'ai indiqué pour la synthèse des carbures d'hydrogène une autre méthode, qui consiste à traiter par le zinc-éthyle les iodures ou les bromures organiques. Le propylène et l'amylène bromés, traités par le zinc-éthyle selon cette dernière méthode, ne m'avaient pas donné des résultats satisfaisants.

La réaction de l'éthylène bromé sur le zinc-éthyle est plus nette et donne lieu à la formation d'un nouvel isomère du butylène, l'éthyle-vinyle. Je décris dans la présente note ce carbure d'hydrogène. J'ajoute que la réaction qui lui donne naissance a été tentée par M. Chapman; mais les indications de ce chimiste diffèrent sensiblement de celles que je vais donner. On peut mélanger le zinc-éthyle et l'éthylène

bromé sans que ces corps réagissent à la température ordinaire. La réaction me paraît même lente à la température de 100°, et j'ai toujours chauffé les tubes pendant plusieurs jours au bain-marie, et même au bain d'huile, à 140°, sans observer un dépôt immédiat de bromure de zinc. Mais la réaction a lieu néanmoins, car lorsque les tubes ainsi chauffés sont abandonnés à eux-mêmes pendant quelques semaines, il s'y forme un dépôt blanc cristallin (quelquefois un dépôt gris).

Pour séparer le carbure d'hydrogène formé dans ces conditions, on refroidit fortement les tubes, puis on les ouvre et on reçoit dans du brome le gaz qui se dégage (1), en ayant soin de chauffer les tubes doucement à la fin. Le bromure obtenu, convenablement purifié, est un liquide parfaitement incolore, bouillant d'une manière constante de 165°,5 à 166°, sous la pression de $0^m,7535$. Ce bromure n'est pas doué d'une odeur irritante. Sa densité à zéro est égale à 1,876 (2).

66 grammes de ce bromure ont été décomposés dans des tubes épais par un excès de sodium. L'éthyle-vinyle mis en liberté a été recueilli par distillation dans un tube fortement refroidi. Distillé de nouveau, il présente le point d'ébullition constant de 5°, sous la pression de $0^m,758$, la boule du thermomètre baignant dans le liquide, dans lequel était plongé d'ailleurs un fil de platine. Une partie de cet éthyle-vinyle régénéré du bromure a été soumise à l'action du brome et a formé un bromure bouillant à 166°, identique avec le bromure primitif. Une autre partie du même carbure d'hydrogène a été condensée dans un matras épais renfermant de l'acide iodhydrique concentré. Le matras fermé ayant été chauffé au bain-marie, on a obtenu un iodure qui, après purification, a présenté le point d'ébullition constant de 120 à 121°, sous la pression de $0^m,7644$. Sa densité à zéro est de 1,634 (3).

Cet iodure se rapproche beaucoup de l'iodure de butyle, qui bout à 121° (4). Il en diffère par la facilité avec laquelle il réagit à la température ordinaire sur l'acétate d'argent, formant ainsi un acétate qui

(1) Dans ces expériences, le carbure a été condensé directement dans un mélange réfrigérant; ce produit a passé à la distillation entre — 8 et 0°.

		Expérience.	Théorie.
(2)	Carbone	21,76	22,22
	Hydrogène	3,79	3,70

		Expérience.	Théorie.
(3)	Carbone	25,96	26,08
	Hydrogène	5,04	4,89

(4) Un échantillon d'iodure de butyle que je dois à l'obligeance de M. I. Pierre a présenté le point d'ébullition de 123°.

bout vers 110°. Ce dernier, décomposé par la potasse, a donné un hydrate qui a passé vers 95°.

Je reviendrai prochainement sur ces deux composés, dont je ne fais que signaler l'existence aujourd'hui. En raison de l'intérêt que peuvent offrir de telles recherches, au point de vue de la théorie de l'isomérie, je me propose de les étendre à d'autres butylènes. Je me contente d'ajouter aujourd'hui : 1° que le bromure de méthyle-allyle bout de 156 à 159°, et possède à zéro une densité de 1,8299; 2° que le pseudobutylène de M. Butlerow bout vers —7°; 3° que le butylène provenant de l'érythrite bout à + 3° et donne un bromure bouillant à 158° (de Luynes). L'éthyle-vinyle, qu'on pouvait s'attendre à trouver identique avec le méthyle-allyle, se distingue donc de ce corps et des autres butylènes par le point d'ébullition de son bromure (166°) (1).

Synthèse d'acides aromatiques, par M. Ad. WURTZ.

On sait aujourd'hui qu'en introduisant dans un carbure d'hydrogène un groupe carboxyle CO^2H à la place d'un atome d'hydrogène, on forme un acide monobasique, et qu'en général la basicité des acides est marquée par le nombre des groupes carboxyles qui figurent dans une molécule organique.

La méthode que je vais décrire permet d'introduire directement, dans une telle molécule, sinon le groupe CO^2H, du moins son dérivé éthylé, le groupe $CO^2(C^2H^5)$. Elle consiste à traiter un chlorure ou un bromure organique par l'éther chloroxycarbonique (chloroformique) et par l'amalgame de sodium. Le chlore ou le brome, enlevé par le sodium, est remplacé par le groupe $CO^2(C^2H^5)$ S'agit-il, en conséquence, de convertir un carbure d'hydrogène en un acide monocarboné supérieur d'un degré dans la série, on commence par former le dérivé monochloré ou monobromé de ce carbure d'hydrogène, et on le chauffe avec l'éther chloroxycarbonique et l'amalgame de sodium.

J'ai appliqué cette méthode à la transformation de quelques carbures aromatiques en acides plus élevés dans la série. 90 grammes de benzine monobromée (bromure de phényle) ont été chauffés avec 60 grammes d'éther chloroxycarbonique et $3^k,5$ d'amalgame de sodium à 1 p. $^0/_0$ de sodium.

La réaction est lente et exige l'action prolongée, pendant plusieurs

(1) Depuis la fin de ce travail, M. Lieben a publié dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie* un très-important mémoire sur la synthèse des alcools. Ce chimiste distingué y décrit un butylène qui paraît identique avec celui de M. de Luynes. A. W.

jours, d'une température de 100, ou mieux de 110°. Elle donne lieu à un dégagement de gaz acide carbonique, d'oxyde de carbone, et quelquefois d'un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert, probablement du chlorure d'éthyle; si l'on opère en vases clos, il est bon d'ouvrir les tubes ou les ballons tous les jours. Lorsque le liquide a entièrement disparu et que le mercure a repris sa fluidité, on épuise la masse saline par l'éther, on soumet le liquide éthéré à une distillation fractionnée, opération que l'on arrête dès que la température a dépassé 150°. Ce qui reste renferme de l'éther benzoïque. Après l'avoir chauffé avec la potasse alcoolique, on évapore à siccité pour chasser l'alcool, et, après avoir repris par l'eau, on sursature le liquide par l'acide chlorhydrique.

Il se forme un précipité cristallin abondant d'acide benzoïque impur. On le purifie en le faisant cristalliser une première fois dans l'eau, distillant ensuite l'acide séché, et reprenant l'acide distillé par l'eau bouillante.

On l'a obtenu ainsi en magnifiques lames brillantes, fusibles à 120° et offrant la composition et les propriétés de l'acide benzoïque pur. Il a passé à la distillation de 244 à 246° (non corrigé).

La réaction qui donne naissance à l'éther benzoïque est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Bromure de phényle.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Ether chlor-oxycarbonique.}}{CO\begin{cases}O,C^2H^5\\Cl\end{cases}} + Na^2 = NaCl + NaBr + \underset{\text{Ether benzoïque.}}{C^6H^5,CO^2(C^2H^5)}.$$

Dans une autre expérience, 102 grammes de toluène bromé (bouillant de 178 à 185°) ont été chauffés avec 60 grammes d'éther chloroxycarbonique et $4^k,5$ d'amalgame de sodium à 1 p. °/₀. L'opération s'exécute très-bien dans un grand matras à fond plat, que l'on place dans un bain d'eau salée bouillante et qui est mis en communication avec un réfrigérant de Liebig ascendant.

Dès que la masse est devenue entièrement solide, on laisse refroidir, on épuise par l'éther, et l'on distille jusqu'à 180°. L'éther toluique qui demeure dans le résidu, étant soumis à l'action de la potasse alcoolique, donne de l'acide toluique qui a été précipité par l'acide chlorhydrique, cristallisé dans l'eau, séché, distillé. La masse qui a passé à la distillation fondait à 153 degrés. On en a obtenu 10 grammes. C'était de l'acide toluique mélangé avec une petite quantité d'un acide plus fusible, probablement un des isomères de cet acide. On a extrait ce dernier en traitant la masse à plusieurs reprises par des quantités

d'eau bouillante insuffisantes pour dissoudre le tout. Les dernières cristallisations étaient de l'acide toluique pur, fusible de 176 à 177°. L'équation suivante exprime la formation de l'éther toluique par l'action de l'éther chloroxycarbonique et du sodium sur le toluène bromé :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\Br\end{cases} + CO\begin{cases}O,C^2H^5\\Cl\end{cases} + Na^2 = NaCl + NaBr + \underset{\text{Ether toluique.}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO^2(C^2H^5)\end{cases}}$$

L'action de l'éther chloroxycarbonique et de l'amalgame de sodium sur le bromure de benzyle $C^6H^5CH^2Br$ est plus complexe, et donne naissance à une petite quantité d'un acide aromatique formé probablement par l'union de deux groupes benzyliques et dont la composition paraît répondre à la formule $C^{15}H^{14}O^2$. Cet acide est très-peu soluble dans l'eau, fusible au-dessous de 100°, doué d'une odeur aromatique très-prononcée. J'y reviendrai.

J'ai remarqué, dans toutes ces expériences, la formation d'une certaine quantité d'éther carbonique, résultat conforme à celui qu'ont obtenu MM. Wilm et Wischin dans des recherches récemment publiées sur l'éther chloroxycarbonique (1). J'ajoute que j'ai observé aussi la formation des composés mercuriques signalés tout dernièrement par MM. Otto et Dreher, le mercure-phényle et le mercure-tolyle (2). Le premier a été isolé et obtenu à l'état de cristaux incolores, jaunissant à l'air, fusibles à 120°. Il n'est pas impossible que ces corps interviennent, comme termes intermédiaires, dans les réactions décrites plus haut. En se portant sur une molécule de mercure-phényle, 2 molécules d'éther chloroxycarbonique pourraient donner du chlorure mercurique et 2 molécules d'éther benzoïque. Une expérience directe décidera s'il en est ainsi.

Nouvelles recherches sur l'alcool propylique de fermentation, par M. G. CHANCEL.

Dans un Mémoire publié en 1853, et inséré dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (3), j'ai signalé la présence d'un nouvel alcool, l'alcool propylique, dans les résidus de la distillation des esprits

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 253.

(2) Ce dernier nom est impropre. Le composé

$$\begin{matrix}C^6H^4\{CH^3\\ \quad Hg''\\ C^6H^4\{CH^3\end{matrix}$$ est le mercure-crésyle. Ad. W.

(3) *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 410, séance du 5 septembre 1853.

de marc. J'ai caractérisé ce corps par sa composition et par la densité de sa vapeur, par ses principales propriétés et par la nature de ses dérivés. Par là, j'ai établi qu'il formait le troisième terme de la série homologue des alcools correspondant aux acides gras, et qu'il venait prendre place entre l'alcool ordinaire et l'alcool butylique découvert, en 1852, par M. Wurtz.

Toutefois, depuis qu'il a été démontré que l'alcool dont M. Berthelot avait fait la synthèse en partant du propylène était identique avec l'alcool isopropylique de M. Friedel, des doutes se sont élevés dans l'esprit des chimistes sur la véritable nature de l'alcool que j'ai fait connaître. J'avais donc intérêt à reprendre cette question et à la compléter par une étude plus approfondie.

M. Friedel a fait ressortir la différence profonde qui existe, comme constitution moléculaire, entre un alcool normal et un iso-alcool. Ce savant a nettement établi que ce dernier était un alcool secondaire, incapable de donner, par oxydation, un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone, mais régénérant simplement l'acétone à l'aide de laquelle il a été produit. Un alcool, au contraire, donne toujours, dans ces circonstances, l'acide ou l'aldéhyde qui lui correspondent. Il faut donc nécessairement recourir à l'action des oxydants, lorsqu'il s'agit de caractériser un alcool et de fixer sa constitution. C'est ce que j'ai fait pour l'alcool propylique, et, ainsi que je m'y attendais, il m'a été facile de le transformer en acide propionique et en hydrure de propionyle.

Produits de l'oxydation de l'alcool propylique de fermentation.

Acide propionique. — L'alcool propylique dont j'ai fait usage avait été débarrassé des alcools supérieurs et ne contenait qu'un peu d'alcool éthylique. Je l'ai oxydé par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique en présence d'une assez grande quantité d'eau. L'action est très-régulière, et ne donne lieu qu'à un faible dégagement d'acide carbonique, dont la proportion ne dépasse pas 4 p. $^0/_0$ du poids de l'alcool employé.

Le produit distillé contient essentiellement de l'acide propionique, mélangé à une petite quantité d'acide formique et d'acide acétique. Après l'avoir distillé de nouveau, sur de l'oxyde de mercure, pour détruire l'acide formique, on le neutralise par le carbonate de sodium et on l'évapore à siccité. On obtient ainsi un sel parfaitement blanc et très-déliquescent. Si l'on traite ce résidu par de l'acide sulfurique

dilué et froid, on voit l'acide propionique se séparer sous la forme d'une belle couche huileuse, que l'on décante lorsqu'elle est devenue tout à fait limpide. On sépare de la sorte les deux tiers de l'acide propionique qui a pris naissance; le reste se trouve dans la solution de bisulfate. Pour le retirer, on distille la liqueur acide, et l'on traite le produit par la méthode des saturations fractionnées, afin d'éliminer l'acide acétique.

L'oxydation de l'alcool propylique par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique est si nette, qu'elle peut être appliquée avec avantage à la préparation de l'acide propionique. Avec 160 grammes de cet alcool, j'ai en effet obtenu 50 grammes d'acide propionique, passant entièrement à la distillation entre 139 et 142°. J'ai constaté son identité par l'examen de ses propriétés, ainsi que par l'analyse des sels de baryum, d'argent et de sodium.

Comme contrôle, j'ai éthérifié cet acide par l'alcool propylique lui-même, et je l'ai converti en *éther propylpropionique*, dont la composition s'exprime par la formule (1) :

$$C^6H^{12}O^2 = \left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ C^3H^7 \end{matrix}\right\} O.$$

La densité de vapeur de ce nouvel éther, prise à 182°, est de 3,96; la théorie exige 4,01 pour $C^6H^{12}O^2 = 2$ volumes.

Hydrure de propionyle ou aldéhyde propionique. — Dans la préparation de l'acide propionique, il arrive quelquefois qu'une portion de l'alcool échappe à une oxydation complète. Dans ce cas, on voit dès le début une couche huileuse se former à la surface du liquide distillé. Ce produit, qui s'obtient d'ailleurs plus abondamment en faisant agir sur l'alcool une proportion moins considérable de mélange oxydant, forme avec le bisulfite de sodium une émulsion qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

Par la distillation avec de la potasse, ces cristaux donnent un liquide incolore, très-mobile, qui est l'aldéhyde propionique C^3H^6O.

L'hydrure de propionyle bout vers 61 ou 62°. Son odeur n'a aucune analogie avec celle de son isomère l'acétone; elle rappelle un peu l'odeur de l'hydrure d'acétyle, mais elle n'est nullement suffocante. Il se dissout dans l'eau, moins facilement cependant que l'acétone; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal en donnant un beau miroir métallique. La potasse le brunit à peine sans le résinifier. Sa solution

(1) $H = 1$; $C = 12$; $O = 16$; $S = 32$; $Na = 23$.

dans l'éther s'échauffe légèrement quand on la sature par le gaz ammoniac, mais elle ne laisse pas déposer de cristaux.

L'hydrure de propionyle s'échauffe quand on l'agite avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, et donne des cristaux nacrés, très-peu solubles dans l'alcool, de sulfite de propionylsodium :

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\Na\end{matrix}\right\}SO^3 + 2H^2O.$$

Cette combinaison se décompose au-dessus de 100°.

Par l'oxydation, l'hydrure de propionyle se transforme en acide propionique.

Les faits qui précèdent démontrent que l'alcool propylique de fermentation que j'ai découvert en 1853 est bien un alcool primaire, et par conséquent le seul alcool normal qui soit prévu par la théorie. Pour achever de le caractériser, il me reste à signaler celles de ses propriétés qui le différencient le mieux de l'alcool isopropylique, et à faire connaître les principaux dérivés que j'ai étudiés.

Propriétés de l'alcool propylique de fermentation.

Cet alcool a pour densité 0,813 à la température de 13° (eau à + 4° = 1). Il bout entre 97 et 101°; une très petite quantité d'eau suffit pour abaisser notablement son point d'ébullition. Il parait former avec l'eau un hydrate défini ($C^3H^8O + H^2O$), d'ailleurs assez instable pour être décomposé par le carbonate de potasse, mais qui présente la particularité digne de remarque de bouillir avec une constance parfaite et de distiller jusqu'à la dernière goutte à 87°,5 sous la pression barométrique de 738 millimètres, c'est-à-dire à une température bien inférieure à celle de l'alcool anhydre. L'alcool propylique de fermentation ne se dissout pas, comme le fait l'acool isopropylique, dans une solution concentrée froide de chlorure de calcium. Il est *lévogyre :* dans un tube de 200 millimètres et à la température de 10° il dévie le plan de polarisation de 8° vers la gauche; son pouvoir rotatoire moléculaire est donc $[\alpha] = -5°0'$.

Dérivés de l'alcool propylique de fermentation.

Par les procédés connus d'éthérification, l'alcool propylique normal donne aisément les dérivés suivants :

Le *chlorure de propyle* bouillant à 52°;

L'*iodure de propyle*, de 99 à 101°;

L'*éther propylformique*, à 82°;

L'*éther propylacétique*, à 102°;

L'*éther propylpropionique*, de 115 à 120°;

L'*éther propylbutyrique*, de 139 à 141°.

L'alcool propylique chauffé, en présence de la pierre ponce, avec cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré, donne du *propylène*, très-pur. Le gaz que l'on obtient est facilement absorbé par l'acide sulfurique concentré; il donne, avec le brome, du *bromure de propylène*, qui passe entièrement à la distillation entre 140 et 143°, et me paraît identique avec celui que fournit le propylène provenant d'une autre origine.

Mes recherches ne sont pas encore assez avancées pour que je puisse, dès à présent, donner la description complète des dérivés de cet alcool. Mais comme je tiens à me réserver un travail qui m'occupe déjà depuis longtemps, je signalerai, afin de prendre date, les éthers de l'alcool propylique de fermentation.

L'*éther propylique*, ou *oxyde de propyle*,

$$\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\right\} O,$$

prend facilement naissance par l'action de l'iodure de propyle sur le propylate de sodium ou de potassium. Il n'est même pas nécessaire de faire dissoudre le métal alcalin dans l'alcool propylique; il suffit de verser l'alcool à éthérifier sur de la potasse caustique en poudre, d'ajouter l'iodure et de distiller après avoir chauffé pendant quelque temps le mélange dans un appareil disposé de manière à condenser les vapeurs.

L'oxyde de propyle bout vers 85 ou 86°; c'est un liquide réfringent, très-mobile, peu soluble dans l'eau.

J'ai également obtenu divers éthers mixtes, en faisant agir les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle sur l'alcool propylique, en présence de la potasse.

L'*éther propylméthylique*, ou *oxyde de propyle et de méthyle*,

$$\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C\,H^3 \end{matrix}\right\} O,$$

bout de 49 à 52°; c'est l'unique isomère, de cet ordre, que puisse avoir l'éther éthylique ordinaire.

L'*éther propyléthylique*, ou *oxyde de propyle et d'éthyle*,

$$\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O,$$

passe à la distillation entre 68 et 70°.

L'éther propylamylique, ou *oxyde de propyle et d'amyle*,

$$\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} O,$$

a son point d'ébullition entre 125 et 130°.

Tous ces composés constituent des liquides très-mobiles dont la densité est comprise entre 0,75 et 0,80; ils possèdent une odeur éthérée particulière, qui rappelle celle que présenterait l'éther ordinaire mélangé à une substance odorante étrangère.

Je ferai remarquer que les réactions précédentes donnent souvent lieu au dégagement d'un hydrogène carboné C^nH^{2n}, surtout lorsqu'elles s'accomplissent en présence d'un excès de potasse caustique. Ainsi, dans la préparation de l'oxyde de propyle, il se forme, par suite d'une action secondaire, une certaine quantité de propylène pur :

$$\underset{\text{Iodure de propyle.}}{C^3H^7I} + KHO = \underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + KI + H^2O.$$

Le propylène ainsi obtenu a été caractérisé par ses propriétés et par celles de son bromure.

Sur la série éthylique du silicium, par MM. C. FRIEDEL et A. LADENBURG.

Il y a trente ans environ, à l'époque où il formulait cette loi des substitutions destinée à exercer une si grande influence sur les progrès de la chimie, M. Dumas avait émis l'opinion que l'hydrogène n'était pas le seul élément susceptible de substitution, et que le carbone trouverait peut-être à son tour un corps pouvant prendre sa place (1). Cette vue remarquable, devançant les faits de loin, souleva une vive opposition parmi ceux-là même qui acceptaient la théorie des substitutions, et longtemps encore, dans les cours et dans les traités de chimie, le carbone était signalé comme le seul corps simple qui, dans les combinaisons organiques, ne pût pas être remplacé. Beaucoup plus tard, M. Wöhler a considéré comme constitués à la façon des corps organiques certains composés silicés qu'il avait obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sur le siliciure de calcium (2). Nous pensons apporter aujourd'hui la démonstration complète de la justesse des prévisions de M. Dumas.

Les divers mémoires soumis au jugement de l'Académie, d'abord

(1) *Comptes rendus*, t. x, p. 149 (1840).
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 268.

par MM. Friedel et Crafts, puis par nous, ont fait voir en premier lieu que le silicium est un élément tétratomique comme le carbone, et qu'à ce titre il mérite d'en être rapproché; en second lieu, que les analogies ne se bornent pas là, mais que le silicium peut fonctionner à la façon du carbone et servir de lien à divers groupes hydrocarbonés, en fournissant des corps qui présentent les analogies les plus grandes avec certains hydrocarbures, et qui sont régis par la même loi de saturation, à condition de compter le silicium comme équivalant au carbone atome par atome. De ces hydrocarbures silicés peuvent se dériver plusieurs corps dans lesquels des restes renfermant le silicium uni au carbone et à l'hydrogène jouent le rôle de radicaux, exactement comme des groupes simplement hydrocarbonés.

Après avoir étudié ainsi un grand nombre de composés formant ce que l'on pourrait appeler le *groupe méthylique du silicium*, il nous restait à trouver des corps correspondant à des groupes plus élevés de la série du carbone, et à montrer ainsi que le silicium, dans des groupements analogues aux composés organiques, peut non-seulement être saturé par des atomes de carbone, mais partage avec cet élément la propriété de se saturer lui-même, au moins en partie. C'est à quoi nous venons de réussir après un grand nombre de tentatives infructueuses. Lorsqu'on cherche à enlever au chlorure de silicium une partie du chlore qu'il renferme, de manière à le transformer en un chlorure ayant une molécule plus compliquée, si l'on emploie un métal (sodium, zinc, argent), on réduit complétement le silicium. Avec l'hydrogène, qui a servi à Ebelmen à préparer un sesquichlorure de titane, on n'obtient qu'une petite quantité de silicichloroforme.

On pouvait espérer que l'iodure de silicium, SiI^4, découvert par l'un de nous, pourrait être attaqué à une température plus basse et se prêterait ainsi mieux au but proposé. L'expérience est venue justifier cette supposition. Ayant chauffé pendant quelques heures, à une température voisine de celle de son ébullition (290-300°), de l'iodure de silicium avec de l'argent très-divisé et parfaitement sec, tel qu'on l'obtient en précipitant par l'acide chlorhydrique une solution d'azotate d'argent, réduisant le précipité par le zinc et l'acide chlorhydrique et le séchant à 150° (1), nous avons vu que le tétra-iodure était transformé en une masse blanche d'un aspect assez différent de son aspect primitif. En traitant le contenu du vase par une petite quantité de

(1) Wislicenus a employé avec beaucoup de succès l'argent métallique ainsi préparé pour enlever l'iode à certains composés organiques.

sulfure de carbone pour en extraire ce qui pouvait y rester de tétra-iodure, et, après plusieurs lavages pareils, en dissolvant à chaud dans une grande quantité de sulfure, nous avons obtenu de beaux cristaux incolores en prismes hexagonaux ou en rhomboèdres basés, agissant sur la lumière polarisée à la façon des substances biréfringentes à un axe, fumant à l'air et se décomposant avec formation d'une matière blanche. Traités par la potasse, ils donnent lieu à un vif dégagement d'hydrogène. L'analyse a prouvé que ces cristaux étaient l'iodure cherché, Si^2I^6, formé par soustraction d'un atome d'iode au tétra-iodure, et réunion des deux résidus (SiI^3). La mesure de la quantité d'hydrogène dégagée par l'action de la potasse a confirmé les résultats de l'analyse, et fourni 2H pour Si^2I^6, ce qui doit en effet avoir lieu d'après l'équation

$$Si^2I^6 + 4H^2O = 2SiO^2 + 6HI + 2H.$$

L'hexa-iodure de silicium ne peut pas être distillé, ni sous la pression atmosphérique, ni dans le vide. Il se sublime partiellement, mais en se décomposant en grande partie en tétra-iodure et en laissant un résidu rouge orangé dont la composition paraît correspondre à la formule SiI^2 et qui est insoluble dans le sulfure de carbone, dans la benzine, dans le chloroforme et dans le chlorure de silicium. Ce dernier iodure est transformé par l'eau en une matière blanche ou grisâtre, qui dégage en présence de la potasse beaucoup d'hydrogène. L'hexa-iodure fond dans le vide, mais en paraissant se décomposer partiellement, à une température voisine de 250°. Il est beaucoup moins soluble dans le sulfure de carbone que le tétra-iodure : à 27°, 1 partie de ce liquide dissout 2,2 parties de SiI^4, et seulement 0,26 de Si^2I^6.

Lorsqu'on projette les cristaux d'exha-iodure dans de l'eau glacée, ils se décomposent sans dégagement d'hydrogène, et la matière blanche qui reste, séchée dans le vide, puis à 100°, présente une composition qui répond à la formule $Si^2O^4H^2$, ainsi que nous nous en sommes assurés d'après la quantité d'hydrogène dégagée par la potasse ou recueillie à l'état d'eau dans une combustion par l'oxygène, et par la calcination de la matière, qui se décompose avec incandescence, avec dégagement d'hydrogène, et en laissant un résidu de silice ayant à très-peu près le poids de la matière primitive.

L'iodure de silicium parait s'être transformé au contact de l'eau, en un hydrate $Si^2(OH)^6$, par substitution de 6(OH) à 6I, et l'hydrate a perdu $2H^2O$ pour former le corps $Si^2O^4H^2$, analogue par sa constitution à

l'acide oxalique $C^2O^4H^2$, et que l'on peut appeler *hydrate silici-oxalique*.

Nous n'avons pas réussi à obtenir de sels de ce composé. Les bases même les plus faibles le décomposent avec dégagement d'hydrogène, comme la potasse le fait dans d'autres circonstances pour l'acide oxalique.

Nous avons tenté plusieurs réactions avec l'hexa-iodure, surtout en vue d'obtenir un composé volatil sans décomposition. Après avoir constaté que le brome enlève l'iode à l'iodure et le transforme en un bromure, que l'iodure peut réagir sur l'alcoolate de soude et fournit ainsi un composé éthéré, nous nous sommes arrêtés spécialement, pour le moment, à l'action qu'exerce le zinc-éthyle sur l'hexa-iodure.

Lorsqu'on mélange ce dernier, par petites portions, avec du zinc-éthyle, en ayant soin de chauffer doucement, on voit se produire une réaction, et bientôt se déposer une masse blanche. Quand on a ajouté la proportion convenable d'iodure (Si^2I^6 pour $3ZnEt^2$), la réaction est terminée; on distille alors et on traite par l'eau le produit distillé, pour décomposer un léger excès de zinc-éthyle. Après avoir décanté l'eau, on lave un grand nombre de fois à l'acide sulfurique concentré, pour enlever une matière soluble dans ce liquide et qui nous a paru être l'oxyde de silicium-triéthyle. Enfin, le produit lavé à l'eau, puis séché, est soumis à la distillation fractionnée. On sépare ainsi deux liquides : l'un, bouillant de 150 à 154°, est du silicium-éthyle, $Si(C^2H^5)^4$, et l'autre, qui avait été recueilli entre 250 et 253°, nous a donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule $Si^2(C^2H^5)^6$. C'est un liquide limpide, d'une faible odeur, ressemblant à celle du silicium-éthyle, et qui brûle avec une flamme éclairante en donnant des fumées de silice. En ayant pris la densité de vapeur, nous avons trouvé des nombres voisins de ceux qu'exige la théorie pour la formule $Si^2(C^2H^5)^6$, mais un peu trop forts (théorie : 7,96; exp. : 8,5). Le liquide, sans se colorer sensiblement à 300°, s'était légèrement altéré avec formation d'un produit soluble dans l'acide sulfurique, et qui est sans doute encore l'oxyde de silicium-triéthyle, $Si^2O(C^2H^5)^6$, dont on comprend facilement la formation par oxydation du *silicium-hexéthyle*. La présence de ce corps explique le petit excès de la densité trouvée sur la densité théorique.

Il ne peut rester aucun doute sur l'exactitude de la formule

$$Si^2(C^2H^5)^6,$$

et par conséquent la série de composés que nous venons de décrire

appartient bien au groupe éthylique du silicium, les deux atomes de silicium étant directement liés entre eux et servant de lien aux atomes d'iode, ou d'oxygène et d'oxhydryle, ou d'éthyle, qui avec eux constituent la molécule. La réaction du zinc-éthyle sur l'hexa-iodure se passe d'une manière tout à fait analogue à celle du même corps sur le chlorure et sur l'iodure de silicium, et fournit un composé que l'on peut considérer comme un homologue du silicium-éthyle. L'étude des réactions de ce corps sera sans doute intéressante, et montrera probablement que l'analogie que nous faisons ressortir ne réside pas seulement dans les formules.

Sur l'acétochlorhydrine de l'octylglycol, par M. P. DE CLERMONT.

MM. Schützenberger et Lippmann ayant fait voir, il y a quatre ans (1), que l'éthylène s'unissait directement à l'acétate de chlore, en donnant le glycol acétochlorhydrique, il m'a semblé intéressant d'essayer cette réaction avec l'octylène, carbure d'hydrogène de la même série, qui m'a déjà servi à préparer divers dérivés dont la description a paru dans ce recueil.

Je me trouvais d'autant mieux placé pour faire cette expérience, que M. Schützenberger a bien voulu me faciliter la préparation de l'acétate de chlore et m'aider de ses bons conseils. Voici comment on opère :

Dans 50 grammes d'acide acétique anhydre convenablement refroidi, on fait arriver de l'acide hypochloreux anhydre préparé par l'action du chlore sec sur l'oxyde de mercure ; on interrompt le dégagement d'acide hypochloreux lorsque le liquide en a absorbé 10 gr. : il est alors saturé au quart. On ne doit pas dépasser cette proportion, car on s'exposerait à des explosions avec un liquide plus chargé d'acétate de chlore. On ajoute à ce mélange d'acétate de chlore et d'acide acétique anhydre une quantité correspondante d'octylène pur, à savoir : 14 grammes, qu'on a soin d'étendre préalablement d'acide acétique anhydre et d'acide acétique cristallisable, afin de modérer la réaction ; ce liquide, renfermé dans un ballon à long col, est plongé dans un mélange réfrigérant formé de glace pilée et de sel marin ; on y verse la dissolution d'acétate de chlore goutte à goutte et en agitant sans cesse le ballon ; la combinaison d'octylène et d'acétate de chlore s'effectue alors avec dégagement de chaleur. Il se forme de l'acétochlorhy-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 438.

drine, qui est tenue en dissolution dans l'acide acétique : pour l'en séparer, on étend d'eau. L'acétochlorhydrine est mise en liberté et se présente sous forme d'une couche éthérée, qu'on lave et qu'on dessèche sur du chlorure de calcium. En saturant le liquide acétique de chlorure de calcium, on parvient à en séparer encore une certaine quantité d'acétochlorhydrine.

Le liquide ainsi obtenu est de l'acétochlorhydrine accompagnée de produits plus chlorés et moins volatils, qu'on sépare par la distillation fractionnée. L'équation suivante exprime cette réaction :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}O + C^8H^{16} = \left.\begin{matrix}C^8H^{16}\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O \ (1).\\ Cl$$

L'acétochlorhydrine d'octylène est un liquide incolore mobile, doué d'une odeur aromatique agréable, d'une saveur brûlante; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on l'enflamme, elle brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert; elle bout sans décomposition à 225°. Sa densité à 0° est égale à 1,026, à 18° à 1,011.

Sa composition a été établie par les analyses suivantes :

I. 0gr,286 de matière ont donné 0gr,612 d'acide carbonique et 0gr,244 d'eau.

II. 0gr,367 de matière ont donné 0gr257 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expériences		
	I.	II.	Théorie.
Carbone	58,35	»	58,11
Hydrogène	9,47	»	9,20
Chlore	»	17,32	17,19

Sa densité de vapeur a été trouvée de 7,32.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon	1gr,1315
Température de la balance	21°
Température du bain	284°
Baromètre	0m,755
Capacité du ballon	328cc
Air restant	»

La densité de vapeur théorique est de 7,12, l'équivalent correspondant à 2 volumes de vapeur.

On sait que l'acétochlorhydrine d'éthylène se saponifie très-faci-

(1) $C=12$; $O=16$; $H=1$.

lement par la potasse ou la chaux : il n'en est pas de même de l'acétochlorhydrine d'octylène. Chauffée pendant plusieurs jours avec de la potasse caustique dans un appareil à reflux, il ne s'est formé que des traces d'acétate et de chlorure de potassium. Chauffée pendant quarante heures à 180° dans des tubes scellés avec de la potasse, on a pu la saponifier en partie et on a obtenu par la distillation fractionnée un liquide bouillant vers 145°, dont la composition se rapprochait de celle de l'oxyde d'octylène; il est donc permis d'admettre que dans cette réaction il se forme de l'oxyde d'octylène en vertu de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^8H^{16} \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}\underset{Cl}{O} + KHO = C^8H^{16}O + KCl + C^2H^3O,HO.$$

Voici, du reste, l'analyse qui a été faite avec le composé dont il s'agit :

0gr,2565 du produit ont donné 0gr,6835 d'acide carbonique et 0gr,288 d'eau, ce qui fait en centièmes :

	Expérience.	$C^8H^{16}O$.
Carbone	72,67	75,00
Hydrogène	12,47	12,50

Ce travail a été fait au laboratoire de l'Ecole pratique des hautes études de la Sorbonne.

Sur quelques nouveaux ferrocyanures et ferricyanures décrits par M. Reindel, par M. G. WYROUBOFF.

Dans une série de notes insérées dans le *Journal für praktiche Chemie* (t. CII et CIII) et dont des extraits ont été publiés dans ce Bulletin, M. Reindel a décrit un certain nombre de nouveaux ferro- et ferricyanures qui ont attiré mon attention parce qu'ils étaient en contradiction avec les résultats que j'avais obtenus et dont j'ai déjà publié une partie dans les *Annales de chimie et de physique*.

J'ai repris le travail de M. Reindel et j'y ai trouvé un grand nombre d'erreurs, d'autant plus regrettables qu'elles viennent compliquer encore la question déjà si complexe de la constitution des combinaisons cyanogénées doubles.

M. Reindel ne s'est pas donné la peine de faire les analyses des sels qu'il préparait; or, s'il est dangereux, en général, de donner en chimie des formules par intuition, il est impossible de le faire pour les ferrocyanures sans tomber dans de grossières erreurs.

M. Reindel décrit un nouveau ferrocyanure qu'il obtient en traitant le brun de Hatchett, qu'il considère comme $CfyCu^3K$ (1), par de l'hydrate de soude, ou bien en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur du ferricyanure de potassium en présence d'un excès de soude, et qui a pour composition $CfyNa^3K$.

Je remarquerai d'abord que les données de M. Reindel relativemen au brun de Hatchett ne sauraient être généralisées, car j'ai obtenu avec du bichlorure de cuivre et du formiate de potasse du ferrocyanure de cuivre parfaitement exempt de potasse, et je me suis assuré d'un autre côté que 0,422 (1 mol.) de $CfyK^4,3K^2O$ sont complétement décomposés par 0,498 (4 mol.) de sulfate de cuivre. Je n'ai pu avoir le sel $CfyCu^3K$ qu'en le précipitant en présence d'un grand excès de prussiate de potasse. Jusqu'à présent je n'ai pu fixer d'une manière satisfaisante le nombre de molécules d'eau du brun de Hattchett, ce sel retenant une grande quantité d'eau hygroscopique.

Le sel $CfyNa^3K$ cristallise, dit M. Reindel, en très-beaux cristaux d'un jaune pâle avec 9 molécules d'eau, et non avec 12 comme le sel $CfyNa^4$ (2), car ce sel exige 40,16 p. $^0/_0$ d'eau, tandis que le sel qu'il a préparé ne perd à 110° que 36,25 p. $^0/_0$, nombre qui correspond parfaitement au nombre théorique exigé par la formule $CfyNa^3K,9H^2O$ lequel est 36 p. $^0/_0$. Je ne conçois vraiment pas par quel procédé M. Reindel a fait ses calculs, car de tous les chiffres qu'il donne il n'y en a pas un qui soit exact. La formule $CfyNa^4,12H^2O$ demande 41,53 p. $^0/_0$ et non 40,16 d'eau, la formule $CfyNa^3K,9H^2O$ 33,66 et non 36 p. $^0/_0$, et, comme pour compléter cette série d'erreurs, M. Reindel a dosé, par une singulière méthode il est vrai, le cyanogène, et en a trouvé de 30,91 à 31,13 p. $^0/_0$, la formule exigeant suivant lui 31,2 p. $^0/_0$, tandis qu'en réalité elle exige 32,33.

Les calculs que fait l'auteur sont donc tous faux; voyons maintenant ses données expérimentales. M. Reindel trouve dans le sel auquel il attribue la formule $CfyNa^3K,9H^2O$ 36,25 $^0/_0$ de perte à 110°, chiffre notablement supérieur au chiffre théorique, et supérieur aussi au chiffre que j'ai obtenu (sur des cristaux préparés par la deuxième méthode), parce que ce sel ne peut pas être chauffé au-dessus de 90° sans subir une légère altération. A cette température, j'ai obtenu une perte de 35,3 p. $^0/_0$ et M. Reindel a eu dans le vide sur l'acide sulfurique une perte de 35,92 p. $^0/_0$. Il est vrai que ce chiffre se rapproche assez de

(1) $Cfy = Cy^6Fe$.
(2) $H^2O = 18$.

9 molécules d'eau et s'éloigne notablement de 12 molécules d'eau, et on serait tenté d'adopter la première formule si on ne savait pas que la plupart des ferrocyanures ne perdent pas toute leur eau de cristallisation à une température où ils ne se décomposent pas. M. Reindel, au lieu de se dépêcher d'établir une formule sur une donnée aussi incertaine, aurait dû examiner le sel $CfyNa^4,12H^2O$, car il aurait vu qu'il ne perd à 100° que 36,7 p. $^0/_0$ (au lieu de 41,53), et que ce nombre correspond assez exactement à 10 molécules et demie d'eau (théorique 36,6). Déjà *a priori* on peut conclure que la même chose arrive pour le sel $CfyNa^3K$, et l'expérience démontre en effet qu'il perd 10 molécules et demie dont la perte théorique correspond à 35,26 p. $^0/_0$.

Voici d'ailleurs les chiffres de l'analyse :

	Calculé.		Calculé.	Trouvé.
Cy^6	0,3237	Cy^6	0,2910	»
Fe	0,1161	Fe	0,1045	0,103
Na^3	0,1432	Na^3	0,1288	0,13
K	0,0809	K	0,0728	0,07
$9H^2O$	0,3361	$12H^2O$	0,4029	
	1,0000		1,0000	

On voit donc que les nombres de l'analyse concordent très-bien avec ceux de la formule $CfyNa^3K,12H^2O$ et diffèrent considérablement de ceux de la formule $CfyNa^3K,9H^2O$.

A ces preuves déjà suffisantes vient s'en ajouter une autre qui est la plus certaine de toutes, je veux parler de la forme cristalline. J'ai examiné les cristaux du sel de M. Reindel et leur forme s'est trouvée être identiquement la même que celle des cristaux du sel de sodium à 12 molécules d'eau, à cette différence près que les facettes sont un peu moins brillantes et que, par conséquent, les mesures diffèrent de quelques minutes, ce qui n'eût pas été possible si les deux sels avaient des quantités différentes d'eau de cristallisation.

La formule exacte du sel décrit par M. Reindel a son importance dans l'histoire des ferrocyanures. Dans mon mémoire que je citais plus haut, j'ai développé l'idée que chaque série de sels formés par un acide avait, au point de vue cristallographique, un caractère particulier qui se manifestait par le développement de certaines faces. Mais que le type cristallographique (système cristallin) variait d'un sel à un autre et se trouvait en relation, du moins pour la série des ferrocyanures, avec la quantité d'eau de cristallisation. J'avais annoncé de plus, en me fondant sur un grand nombre d'observations, que dans les ferrocyanures doubles, ni la quantité d'eau, ni par conséquent le type

cristallin ne variaient, tant que des 4 équivalents de métal un seul était remplacé. En d'autres termes, les sels $CfyM^3N$ étaient identiques aux sels $CfyM^4$ et les sels $CfyN^3M$ aux sels $CfyN^4$. Après les explications que j'ai données, on voit que le sel de M. Reindel confirme ce que j'avais avancé. J'en dirai autant du sel $CfyK^3Na$ auquel M. Reindel attribue la formule $2(CfyK^3Na),7H^2O$, sans donner aucune indication analytique, et qui est en réalité $CfyK^3Na,3H^2O$, cristallographiquement semblable au prussiate jaune de potasse. M. Reindel affirme, il est vrai (*Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 44), qu'au microscope les cristaux de $CfyK^3Na$ sont des tables carrées modifiées sur leurs plus courtes arêtes et que cette modification ne se rencontre pas dans le prussiate de potasse; mais d'abord, je ne comprends pas pourquoi il s'est servi du microscope pour l'étude des cristaux qu'on obtient avec la plus grande facilité d'un ou deux centimètres de côté; ensuite, la différence qu'il donne est un non-sens cristallographique, puisque dans ces deux sels les arêtes de la base sont formées par l'intersection d'une face octaédrique, si l'on admet un prisme carré δ de m; et e^1, si l'on admet, comme je l'ai fait, un prisme oblique, avec la face carrée.

Ce qui me paraît inconcevable c'est que M. Reindel, qui avance lui-même que les cristaux des deux sels se ressemblent beaucoup, ait admis une quantité d'eau différente avant d'avoir pris des mesures cristallographiques, et s'être ainsi assuré de leur dissemblance.

Quant au sel $CfyK^2Na^2,8H^2O$ sur lequel M. Reindel ne donne aucune indication précise, je n'ai jusqu'à présent pas pu le préparer; je n'en veux cependant pas nier l'existence. Il serait à désirer que M. Reindel donnât la description complète de sa forme cristallographique, qui doit dériver, si la formule est exacte, du prisme doublement oblique comme tous les ferrocyanures ayant 2 molécules d'eau.

M. Reindel décrit aussi un nouveau ferricyanure $CfyNa^2K$, qu'on obtient, suivant lui, en faisant cristalliser ensemble 1 molécule de prussiate rouge de potasse et 3 molécules de nitrate de soude.

Je crains bien qu'ici encore l'auteur ne se soit trompé. J'ai préparé ce sel d'après ses indications et j'ai obtenu en effet de fort beaux cristaux que j'ai analysés et dont j'ai déterminé la forme. Ils ont pour composition $CfyK^2Na$ (et non $CfyNa^2K$) et ressemblent fort au sel potassique, quoiqu'ils aient un certain nombre de facettes nouvelles. M. Reindel promet dans sa note, qui est de 1867, de communiquer prochainement les déterminations de M. Pfaff; mais jusqu'à présent il n'a rien publié, que je sache, et il n'est pas possible d'affirmer d'une manière précise si M. Reindel s'est trompé ou si mon sel était différent du sien.

Je vais, en terminant, adresser une dernière critique à M. Reindel une critique d'érudition. Pour un chimiste qui habite un pays où l'on reproche aux savants français d'ignorer tout ce qui se fait en dehors de la France, il est impardonnable de commettre l'erreur que je rencontre à la page 43 dans la note intitulée « Sur quelques ferro- et ferricyanures » (*Journal für prakt. Chemie*, t. CII). M. Reindel est grandement étonné de voir qu'un courant d'hydrogène sulfuré transforme le ferricyanure en ferrocyanure en mettant du soufre en liberté, d'après l'équation :

$$CfyM^3 + NO + H^2S = M^3NCfy + S.$$

« L'équation, écrit M. Reindel, est tellement simple qu'on dira qu'elle pouvait être prévue d'avance. Je le veux bien, tout en remarquant cependant que personne n'y avait jusqu'à présent songé. » L'étonnement de M. Reindel n'est pas légitime et sa découverte n'en est pas une. La réaction n'avait même pas besoin d'être prévue, car elle a été décrite il y a de cela *plus de vingt ans*, par M. Williamson (*Annalen der Pharmacie*, t. LVII, p. 237). Sans doute on peut ignorer l'existence d'un mémoire aussi ancien, mais ce qui facilitait singulièrement, dans le cas présent, les recherches, c'est que la réaction est citée avec indication de la source dans le « Handbuch » de M. Gmelin, 4e éd., 1848, t. IV, p. 379.

Il y est même ajouté que la réaction se produit non-seulement avec l'hydrogène sulfuré, mais encore avec les combinaisons hydrogénées du sélénium, du tellure, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

Analyse d'un carbonate de soude naturel, par M. Jules JOFFRE.

Les échantillons analysés proviennent du sud du Fezzan, sur la lisière du grand désert de Sahara.

Ce minéral avait déjà été analysé par Klaproth, dont les résultats ont conduit à la formule

$$2NaO,3CO^2 + 4HO.$$

Cette substance donne lieu en Afrique à un commerce relativement de quelque importance. On l'emploie principalement à saler le tabac.

Ce minéral se présente en couches d'environ 2 à 3 centimètres d'épaisseur. Il est en masses cristallines et parfaitement blanches, sauf la partie inférieure, qui est colorée par quelques traces d'oxyde de fer. Il est souillé par une petite quantité d'un sable quartzeux fin et régulier, qui se trouve disséminé dans toute la masse.

Sa composition est la suivante; j'ai agi sur 10 grammes pour le dosage

des substances qui accompagnent le carbonate de soude, afin d'arriver à des chiffres plus appréciables :

Soude	39,41	
Acide carbonique	39,58	98,51
Eau et perte	19,52	
Sable		0,53
Oxyde de fer		0,01
Carbonate de chaux		0,05
Chlorure de sodium		0,46
Sulfate de soude		0,44
		100,00

Les trois premiers chiffres correspondent au sesquicarbonate de soude, $2NaO,3CO^2 + 4HO$, souillé d'un peu de carbonate de soude. Ce minéral doit donc bien être compris dans l'espèce minéralogique nommée Urao par M. Beudant.

La présence du carbonate de chaux et du chlorure de sodium pourrait confirmer les explications données par Berthollet sur la production naturelle du natron, lesquelles consistent à l'attribuer à la réaction de ces deux substances l'une sur l'autre.

Action de l'hydrogène sur l'acétylène sous l'influence du noir de platine, par M. P. P. DE WILDE.

La propriété si curieuse que possèdent le *noir* et la *mousse de platine* de fixer de l'oxygène sur un grand nombre de corps organiques et inorganiques m'a amené à tenter quelques expériences avec le noir de platine. Me fondant sur le pouvoir absorbant de ce corps pour l'hydrogène et me rappelant qu'au moyen du noir de platine M. Debus était parvenu à transformer l'acide cyanhydrique en méthylamine (1), j'ai pensé que peut-être il serait possible d'ajouter de l'hydrogène à beaucoup de composés organiques, et notamment à ceux qui, dans ces derniers temps, ont pu subir des additions semblables par des procédés que tous les chimistes connaissent. Mes premières expériences ont porté sur le gaz acétylène, que M. Berthelot a déjà transformé en éthylène par l'action simultanée du zinc et de l'ammoniaque sur l'acétylure de cuivre.

Dans une cloche graduée et placée sur la cuve à mercure, j'ai introduit un volume déterminé d'hydrogène, puis un fragment de noir de platine comprimé, gros comme un petit pois. Au moment de l'introduction du noir de platine, on remarque une légère absorption et

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. I, p. 381.

la formation d'un peu de vapeur d'eau, à cause de la petite quantité d'oxygène que retenait le noir. Au moyen d'un fil de platine tourné en spirale, on soulève alors le fragment de noir de platine, puis on introduit dans la cloche un volume mesuré d'acétylène. Aussitôt une absorption très-rapide a lieu, et au bout d'une demi-heure elle est complète. Des expériences exécutées avec beaucoup de soin me permettent d'affirmer que, chaque fois que l'hydrogène est employé en excès, un volume d'acétylène absorbe exactement deux volumes d'hydrogène, que l'odeur de l'acétylène disparaît complétement, et qu'il est impossible de déceler encore sa présence par le protochlorure de cuivre ammoniacal.

Il semblerait donc qu'il se forme de l'hydrure d'éthyle. En effet,

$$\text{Ꞓ}^2H^2 + 2H^2 = \text{Ꞓ}^2H^6$$
$$2\text{ vol.} + 4\text{ vol.} = 2\text{ vol.}$$

Le gaz ainsi obtenu est privé d'odeur; il brûle avec une flamme éclairante, n'est absorbable ni par l'acide sulfurique fumant, ni par le brome. Ce n'est donc pas de l'éthylène. Des analyses eudiométriques me font croire, du reste, que ce gaz renferme réellement Ꞓ^2H^6. Mais les chiffres obtenus ne me paraissent pas suffisamment concluants pour les consigner ici; il y a donc lieu de procéder à de nouvelles analyses.

Si l'on fait la même expérience avec moins de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'acétylène, il paraît se former de l'éthylène; mais je ne veux pas conclure définitivement; de nouvelles recherches me paraissent indispensables.

J'ai fait encore quelques essais sur d'autres corps organiques, et dans plusieurs cas j'ai pu constater une absorption d'hydrogène; mais jusqu'à présent le temps m'a manqué pour déterminer avec certitude la nature des composés qui prennent naissance dans ces réactions.

Sur les dérivés acétiques de la mannite; Note de M. Émile GRANGE.

On sait, d'après les belles recherches de M. Schützenberger, que l'anhydride acétique réagit facilement sur un grand nombre de principes immédiats, fonctionnant comme alcools, et donne en très-peu de temps une transformation totale en dérivés acétiques. Sur la prière de M. Schutzenberger, j'ai étudié l'action de ce réactif sur la mannite.

La mannite cristallisée, chauffée en vase ouvert, avec l'anhydride

acétique pouvant contenir de 10 à 15 p. $^0/_0$ d'acide acétique cristallisable, à la température de l'ébullition se dissout peu à peu complétement.

Le liquide, abandonné au refroidissement, se prend en une masse solide, d'apparence cristalline, formée de grumeaux n'offrant au microscope aucune forme appréciable et qui sont empâtés dans un liquide sirupeux. Le tout a été filtré sur de l'amiante avec le concours d'un vide partiel. Le résidu a été lavé à l'alcool absolu bouillant, qui a enlevé l'acide acétique et une certaine quantité d'un produit sirupeux dont il sera question plus loin, et sans toucher au produit solide.

Ainsi purifié, celui-ci offre l'apparence d'une masse solide, très-blanche, très-légère, à peine soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer sous forme de flocons.

Il est insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau, l'acide acétique, d'une saveur légèrement sucrée et amère. Il accuse un pouvoir rotatoire dextrogyre très-faible.

Ce produit présente toutes les apparences d'une matière homogène et définie ; séché dans le vide ou à 120°, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	0,490
	Ac. carbonique	0,805
	Eau	0,3215
II.	Matière	0,331
	Ac. carbonique	0,551
	Eau	0,207
III.	Matière	1,447
	Soude normale à 1 éq. par litre saturée par l'acétyle	4cc.
IV.	Matière	0,8205
	Soude normale à 1 éq. par litre saturée par l'acétyle	2cc,3.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$\text{Ꞓ}^{12}H^{23}(\text{Ꞓ}^2H^3\text{Θ})\text{Θ}^{10}.$$

		Théorie.	Analyses. I.	II.	III.	IV.
C^{14}	168	45,42	44,80	45	»	»
H^{26}	26	7,027	7,29	6,95	»	»
Θ^{11}	176	47,553	»	»	»	»
	370	100,000	»	»	»	»
Acétyle	43	11,62	»	»	11,89	12,00

Chauffé en vase ouvert, il fond en émettant des vapeurs blanches et

se transforme en une masse amorphe qui, abandonnée à elle-même, se convertit de nouveau en la matière primitive.

D'après ces résultats, le premier terme obtenu par l'action de l'anhydride acétique se formerait par la condensation de 2 molécules de mannite, avec perte de 2 molécules d'eau et fixation de 1 atome d'acétyle.

Le produit de la saponification de cette substance est sirupeux, légèrement sucré et paraît être identique avec la mannitane de M. Berthelot, dont la formule devra peut-être, d'après cela, être écrite $C^{12}H^{24}O^{10}$.

En insistant sur l'action de l'anhydride acétique, on obtient un sirop épais qui, traité par l'eau, donne lieu à la précipitation d'une certaine quantité de grains cristallins blancs et à une eau mère acétique. Ces cristaux, séparés par le filtre, peuvent être facilement purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante, d'où ils se séparent par refroidissement.

L'eau mère, évaporée au bain-marie pour chasser l'acide acétique libre, laisse un sirop incolore, transparent, presque solide, d'une saveur fortement amère, très-soluble dans l'eau, l'acide acétique et l'alcool. Cette matière se distingue par un pouvoir rotatoire dextrogyre très-prononcé qui a été trouvé :

a .... 22°,60,100 volumes de la solution contenant 48,73 de matière.

Déviation sur un tube de 20 cent., 22°,1.

La matière cristallisée dont il a été question tout à l'heure, et qui n'a pas de pouvoir rotatoire, purifiée par une cristallisation dans l'alcool, a donné des nombres qui correspondent à ceux de la mannite hexacétique.

Elle est fusible vers 100°, et se prend par refroidissement en une masse cristalline.

Elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière	0,4115
Ac. carbonique	0,743
Eau	0,215
II. Matière	0,9615
Soude normale à 1 éq. par litre saturée par l'acétyle	13cc,2.

		Théorie.	I.	II.
C^{18}	216	49,70	49,24	»
H^{26}	26	5,90	5,82	»
O^{12}	192	»	»	»
	434	»	»	»
Acétyle		59,0	»	59,3

La matière sirupeuse qui paraît être identique avec la mannitane acétique obtenue par M. Berthelot, au moyen de l'acide acétique cristallisable, a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière	0,3555
	Ac. carbonique	0,640
	Eau	0,205
II.	Matière	0,4515
	Ac. carbonique	0,0801
	Eau	0,257
III.	Matière	1,980
	Soude normale à 1 éq. par litre saturée par l'acétyle	15cc,5.

		Théorie.	I.	II.	III.
C^{10}	120	48,38	49,10	48,38	»
H^{18}	18	6,40	6,40	6,33	»
O^{8}	128	»	»	»	»
	266	»	»	»	»
Acétyle	»	32,3	»	»	33,6

Ces nombres conduisent à la formule :

$$C^6H^{12}(C^2H^3O)^2O^6 - 2H^2O = C^6H^8(C^2H^3O)^2O^4.$$

Le fait le plus intéressant de l'histoire de ce corps est son action sur la lumière polarisée, puisqu'il dérive d'un corps inactif.

Ces recherches, qui seront poursuivies et appliquées aux isomères de la mannite, ont été faites au laboratoire de l'Ecole pratique des hautes études de la Sorbonne, sous la direction de M. Schützenberger, que je suis heureux de pouvoir remercier ici des bons conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Premier mémoire sur les dérivés acétiques des principes immédiats végétaux, dits hydrocarbonés, par M. P. SCHUTZENBERGER, en collaboration avec M. NAUDIN.

L'anhydride acétique réagit facilement sur un grand nombre de principes immédiats organiques, faisant fonction d'alcools polyatomiques (1). On obtient ainsi, en très-peu de temps, une transformation totale du corps en dérivés acétiques, d'un degré de substitution plus ou moins élevé selon la dose d'anhydride, la température et la durée de l'action.

Cette réaction peut être utilisée : 1° pour déterminer le degré d'a-

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXI, p. 485.

tomicité d'un semblable alcool; 2° pour rechercher si un principe immédiat joue ou non le rôle d'alcool; 3° pour la préparation et l'étude de dérivés acétiques difficiles à obtenir autrement. L'emploi de l'anhydride acétique offre, sur celui du chlorure d'acétyle, l'avantage d'éviter la formation d'acide chlorhydrique, qui, dans beaucoup de cas, peut altérer les substances mises en expérience; de plus, la réaction se fait très-souvent en vase ouvert, ou tout au moins n'exige qu'une faible pression, car elle commence entre 130 et 160°.

C'est en vue de tirer parti d'un phénomène aussi net que j'ai entrepris ces recherches avec le concours de M. Naudin, un de mes élèves.

1° *Cellulose et anhydride acétique.*

La cellulose qui a servi à mes expériences était soit du coton cardé, soit du papier Berzelius. L'attaque de la cellulose ne se fait qu'en vase clos, à une température dépassant le point d'ébullition de l'anhydride.

Avec 1 partie de cellulose et 6 à 8 parties d'acide anhydre, chauffées à 180° environ pendant 1 à 2 heures, on obtient une dissolution complète de la substance solide, avec formation d'un sirop épais brun foncé, par suite de l'altération partielle de la matière organique. Ce sirop versé dans l'eau donne un précipité floconneux abondant, grisâtre et épais, assez semblable à de la gelée d'alumine précipitée dans un liquide cencentré.

Lavée par décantation à l'eau chaude ou sur un filtre jusqu'à élimination complète de l'acide, la masse est séchée et reprise par l'acide acétique cristallisable, qui seul la dissout. La dissolution brune se décolore très-bien avec du noir animal lavé; filtrée, elle passe tout à fait limpide et incolore et donne avec l'eau un précipité blanc floconneux qui se réduit par la dessiccation en une poudre tout à fait blanche, représentant la cellulose acétique pure.

Celle-ci, en effet, se décompose très-facilement par l'ébullition avec les alcalis étendus, en acétate et en cellulose régénérée.

Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, soluble dans l'acide acétique cristallisable et dans l'acide sulfurique concentré.

Séchée à 120°, elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 0,311 ; ac. carbonique, 0,5645; eau, 0,164.

II. Matière, 0,467; ac. carbonique, 0,8545; eau, 0,2445.

III. Matière, 0,990; soude normale à 1 équiv. par litre employée pour la saturation, 10^{cc},3.

IV. Matière, 1,322; soude norm. à 1 équiv. par litre employée pour la saturation, 13^cc,6.

Ces nombres traduits en centièmes conduisent à la formule

$$C^{12}H^{16}O^{8} = C^{6}H^{7}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{5}$$

de la cellulose triacétique.

			I.	II.	III.	IV.
C^{12}	144	50,00	49,50	49,90	»	»
H^{16}	16	5,56	5,85	5,81	»	»
O^{8}	128	44,44	»	»	»	»
	288	100,60	»	»	»	»
Acétyle $(C^{2}H^{3}O)^{3}$	129	44,79	»	»	44,73	44,22

La cellulose triacétique observée au polaristrobomètre de M. Wilde, en solution acétique concentrée, sur une longueur de 20 cent., n'offre pas la moindre trace de déviation, ce qui semblerait indiquer que la cellulose elle-même est inactive; cependant le collodion normal déviant à droite, on peut supposer que la très-faible activité inhérente à la cellulose est presque annulée par la forte proportion d'acétyle engagé dans la combinaison.

Quels que soient la durée du chauffage et l'excès d'anhydride employé, on n'obtient pas de terme acétique plus élevé.

Ce résultat, concordant avec celui que fournit l'acide azotique, tend à prouver que la cellulose est un alcool triatomique de formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{6}H^{7}O^{2} \\ H^{3} \end{matrix}\right\} O^{3}.$$

En diminuant la dose d'anhydride et en abaissant la température de réaction à 150°, le coton se gonfle sans se dissoudre en donnant des dérivés moins élevés (mono et di), qui, en raison de leur insolubilité dans tous les dissolvants, ne peuvent être purifiés et séparés de la cellulose non attaquée. Ces dérivés sont extrêmement solubles dans l'acide sulfurique concentré, qui les liquéfie instantanément.

2° *Matière amylacée et anhydride acétique.*

La facilité avec laquelle l'anhydride acétique attaque la matière amylacée varie beaucoup avec l'état d'agrégation de cette substance. Ainsi, certains échantillons sont dissous énergiquement en vase ouvert, d'autres exigent l'intervention d'une température plus élevée. La plus ou moins grande pureté de l'anhydride peut aussi influer sur la température de la réaction.

Vers 140 degrés, si l'anhydride employé à la dose de 2,5 à 3 parties n'est pas tout à fait pur et contient 10 à 15 p. % d'acide monohydraté,

l'amidon se gonfle beaucoup sans se dissoudre ou en ne se dissolvant que partiellement. La masse lavée à l'eau donne une substance blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique monohydraté, ne bleuissant pas par l'iode, et saponifiable par les alcalis caustiques avec régénération de matière amylacée insoluble et bleuissant par l'iode.

Ce corps séché à 120° a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 0,405; ac. carbonique, 0,7435; eau, 0,2055.

II. Matière, 1,751 ; soude norm. à 1 équiv. par litre, 18^{cc},3.

Nombres qui, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5 = C^{12}H^{16}O^8$$

de l'amidon triacétique.

			I.	II.
C^{12}	144	50,00	50,00	»
H^{16}	16	5,56	5,63	»
O^8	128	44,44	»	»
	288	100,00	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^3$	129	44,79	»	44,94

Si l'on chauffe vers 150° le mélange d'amidon et d'acide acétique anhydre, la masse gonflée se dissout, en donnant un sirop ambré d'où l'eau précipite une matière blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Ce corps, que l'on purifie facilement en opérant comme avec la cellulose acétique et que l'on peut obtenir parfaitement blanc, se saponifie rapidement sous l'influence des alcalis étendus à 100°. Dans ces conditions il se dissout; le liquide exactement neutralisé renferme de l'acétate de soude et bleuit par l'iode; l'alcool en précipite une substance blanche très-soluble, bleuissant par l'iode et offrant tous les caractères de l'amidon soluble.

Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

I. Matière, 0,551 ; ac. carbonique, 1,001 ; eau, 0,275.

II. Matière, 1,462 ; soude normale à 1 équiv. par litre, 15^{cc},3.

Nombres qui, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5.$$

			I.	II.
C^{12}	144	50,00	49,54	»
H^{16}	16	5,56	5,54	»
O^8	128	44,44	»	»
	288	100,00	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^3$	129	44,79	»	45,00

Le dérivé triacétique insoluble dans l'eau formé à 150° représente donc l'amidon soluble triacétique.

Il dévie fortement à droite le plan de polarisation : une solution acétique contenant 9gr,10 pour 100 centimètres cubes donne avec un tube de 10 cent., avec la lumière d'un bec de gaz, une déviation de 11° d'où (α) = 120°,8.

Le pouvoir rotatoire de l'amidon soluble est, d'après M. Béchamp, égal à 216° au moment de la solution.

L'amidon soluble acétique contenant 50° p. % de substance active doit, d'après le calcul, avoir un pouvoir rotatoire égal à 118,8; on voit que l'expérience s'accorde à peu de chose près avec le calcul.

A une température plus élevée on obtient un produit analogue, également triacétique, mais qui à la saponification ne donne plus que de la dextrine.

Quelle que soit la dose d'anhydride et la durée du chauffage, on n'obtient pas de terme de substitution plus élevé que le triacétique.

Quant aux dérivés inférieurs, ils n'ont pas été étudiés, vu la difficulté de les distinguer d'un mélange d'amidon et du dérivé triacétique.

3° *Glycogène et anhydride acétique.*

Le glycogène chauffé à 155° avec un excès d'acide acétique anhydre se gonfle sans se dissoudre; la masse lavée à l'eau donne un produit amorphe, blanc, insoluble dans l'eau même à chaud, insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; saponifiable par les alcalis, avec régénération de glycogène ou d'un corps analogue.

Ce dérivé, qui représente le maximum de saturation, est triatomique et répond à la formule,

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5.$$

I. Matière, 1,09; soude normale à 1 équiv. par litre, 11cc,5.

II. Acétyle pour 100, 45,3; théorie, 44,79.

Le produit obtenu par la saponification du glycogène acétique a donné une déviation de 2°,5 pour une longueur de 10 cent., avec une solution contenant 4,46 p. % de matière, ce qui donne un pouvoir rotatoire égal à (α) = + 56° environ.

4° *Gomme arabique et anhydride acétique.*

L'arabine finement pulvérisée, chauffée à 150° pendant quelques heures avec 2 parties d'anhydride, se gonfle sans se dissoudre; la masse lavée à l'eau bouillante, puis à l'alcool, laisse une poudre blan-

che amorphe, saponifiable par les alcalis avec régénération d'arabine soluble. Ce corps représente l'arabine diacétique :

$$C^6H^8(C^2H^3O)^2O^5.$$

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 0,383; ac. carbonique, 0,6825; eau, 0,203.

II. Matière, 0,912; soude norm. à 1 équiv. par litre, 7cc,4.

III. Id., 0,767; id., 6cc,2.

IV. Id., 0,553; id., 4,5.

Nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

			I.	II.	III.	IV.
C^{10}	120	48,77	48,59	»	»	»
H^{14}	14	5,69	3,89	»	»	»
O^7	112	45,54	»	»	»	»
	246	100,00	»	»	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^2$	86	34,96	»	34,89	34,75	34,99.

En employant un grand excès d'anhydride acétique (6 à 8 parties) et en chauffant pendant 5 à 6 heures à 180°, on obtient un dérivé acétique semblable au précédent par ses caractères.

Ce corps que j'avais d'abord considéré comme triacétique, d'après une analyse qui m'avait fourni 44,8 p. 0/0 (1) d'acétyle, doit d'après un examen plus approfondi et après purification être représenté par une formule plus complexe.

Il représente deux molécules d'arabine ($C^6H^{10}O^5$) avec substitution de 5 atomes d'acétyle à 5 atomes d'hydrogène et la formule serait

$$C^{12}H^{15}(C^2H^3O)^5O^{10};$$

et comme c'est le terme le plus saturé auquel on arrive, il en résulterait que la véritable formule de l'arabine est $C^{12}H^{20}O^{10}$ et non $C^6H^{10}O^5$. Le dérivé précédent serait alors

$$C^{12}H^{16}(C^2H^3O)^4O^{10}.$$

Cette interprétation est corroborée par des résultats analogues observés avec l'inuline.

Analyse du produit saturé séché à 120° :

I. Matière, 0,350; ac. carbonique, 0,651; eau, 0,179.

II. Matière, 1,044; soude norm. à 1 équiv. par litre, 9,8.

III. Matière, 0,832; soude normale, 7,8.

IV. Id., 0,786; id., 7,5.

V. Id., 0,9785; id., 9,1.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 866.

Nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

			I.	II.	III.	IV.	V.
C^{22}	264	49,43	50,72	»	»	»	»
H^{30}	30	5,61	15,71	»	»	»	»
O^{15}	240	44,96	»	»	»	»	»
	534	»	»	»	»	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^5$	215	40,3	»	40,3	40,3	41,03	39,88

5° *Inuline et anhydride acétique.*

En admettant pour l'inuline la formule $C^6H^{10}O^5$ qui fait de ce corps un isomère de l'amidon, j'avais obtenu des nombres correspondant à un premier dérivé diacétique et à un second dérivé triacétique.

Un examen plus approfondi de cette question qui est beaucoup plus complexe que je ne le croyais d'abord, me conduit à étendre ces conclusions en ce qui touche le terme saturé, dans un sens analogue aux résultats fournis par la gomme. Deux de mes élèves, MM. Ferouillat et Savigny, sont à l'heure qu'il est occupés de cette question sous ma direction.

En résumé, il est établi par ces expériences que la cellulose, l'amidon, la dextrine et le glycogène fonctionnent comme alcools triatomiques isomères, de formule :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^7O^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^3.$$

Etude sur quelques composés isopropyliques.
Sur le butyrate et le valérate d'isopropyle, par M. R. D. SILVA.

L'isomérie des combinaisons organiques conduisant à admettre des dispositions ou arrangements différents des éléments dans chaque molécule, pour étudier les formules de constitution ou de structure, il est nécessaire de bien établir les différences de propriétés des composés isomères et celles de leurs dérivés.

C'est ce que je me suis proposé de faire en prenant pour objet premier de mon travail l'alcool isopropylique, composé isomérique avec l'alcool propylique de fermentation de M. Chancel. On sait que ce composé a été obtenu par M. Friedel en fixant deux atomes d'hydrogène sur l'acétone, et qu'il est identique avec l'alcool que M. Berthelot avait dérivé du propylène par l'action de l'acide sulfurique.

La réaction par laquelle M. Friedel l'a préparé indique nettement sa constitution; mais il y a un intérêt d'autant plus grand à étudier complétement ses dérivés et à les comparer avec leurs isomères, dont

M. Chancel a déjà décrit un certain nombre. Il ressortira peut-être de cette étude les relations qui pourront être généralisées.

Ce travail fera l'objet de plusieurs notes que j'aurai l'honneur de communiquer successivement à la Société chimique, commençant dès maintenant par faire connaître deux combinaisons du radical isopropyle : le butyrate et le valérate.

Butyrate d'isopropyle. — La facilité de préparation de l'iodure d'isopropyle m'engagea à employer, dans un grand nombre de mes expériences, les sels d'argent, suivant la méthode précieuse donnée par M. Wurtz et qui a trouvé depuis un si grand nombre d'applications.

Pour préparer le butyrate d'isopropyle, j'ai pris du butyrate d'argent desséché à 100° et de l'iodure isopropylique. Pour bien se placer dans des conditions de réussite, on introduit le butyrate dans un ballon desséché et on met ce dernier dans un mélange réfrigérant de glace et sel. On prend la quantité correspondante d'iodure dans une fiole et on le refroidit également dans le mélange réfrigérant. Au bout de quelque temps, on verse l'iodure dans le ballon qui contient le butyrate. Ce ballon est de suite réuni à un appareil à reflux, mais conservé dans un bain d'eau. La réaction commence presque aussitôt, et dès qu'elle semble terminée on chauffe le bain d'eau à 100°, température que l'on maintient pendant deux ou trois heures. Sans le soin de modérer la réaction en refroidissant les corps que l'on met en contact, il se produirait un dégagement conidérable de propylène, fait qu'il convient d'éviter autant que possible.

La réaction qui donne lieu à la formation de l'éther isopropyle-butyrique est représentée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Ag\end{matrix}\right\}O + [CH^3-CH-CH^3],I = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\ [CH^3-CH-CH^3]\end{matrix}\right\}O + AgI.$$

Dans cette réaction, comme dans la plupart de celles de la chimie organique, les choses ne se passent pas aussi simplement, et l'on constate un faible dégagement de propylène au début de l'opération, dégagement qui deviendrait considérable sans les précautions recommandées plus haut.

Quoique la théorie indique des quantités moléculaires des corps réagissant, il faut, pour se débarrasser de toute trace d'iodure, prendre les quantités pondérables suivantes :

Valérate d'argent récemment préparé et sec	60
Iodure d'isopropyle	40

La réaction donne lieu à un produit liquide, qui est l'éther que l'on

veut obtenir et de l'iodure d'argent. On sépare le liquide par distillation au bain d'huile. Il est constitué par un mélange d'éther et d'acide butyrique libre, ce dernier étant une conséquence du dégagement de propylène dont il a été question. On traite ce mélange liquide par une solution concentrée de carbonate de potasse, pour enlever l'acide, on sépare l'éther qui surnage la solution de butyrate alcalin, on le lave à l'eau distillée, on le sépare, on le dessèche au chlorure de calcium et on le distille.

Propriétés du butyrate d'isopropyle. — Le butyrate d'isopropyle est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur quelque peu agréable, rappelant néanmoins celle de l'acide butyrique. Son point d'ébullition est placé à 129°, sous la pression de 755 millim. Il est inflammable et brûle avec une flamme très-éclairante.

La densité de la vapeur du butyrate d'isopropyle, rapportée à l'air et déterminée par la méthode de M. Dumas, a été trouvée égale à 4,73, la densité théorique de la vapeur, déduite de la relation connue,

$$M = 28,88 \times D, \text{ soit } 4,50.$$

Les données numériques de mon expérience dans cette détermination sont les suivantes :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air	$0^{gr},787$
Température de la balance	14°
Température du bain	187°
Hauteur barométrique	751^{mm}
Capacité du ballon à 14°	294^{cc}
Air restant	»

Les densités à zéro et à 13° sont représentées par les nombres 0,8787 et 0,8652.

Grâce à l'obligeance de M. le professeur Desains, et sous sa bienveillante direction, j'ai pu déterminer dans son laboratoire, à l'École pratique des hautes études, quelques constantes physiques des corps que j'ai préparés.

Le butyrate d'isopropyle est inactif à la lumière polarisée; son indice de réfraction, pour la raie jaune du sodium, est égal à 1,393.

Les pouvoirs absorbants, pour différentes radiations calorifiques du spectre solaire, se trouvent consignées dans le tableau synoptique que je donne à la fin de cette note.

La composition élémentaire du butyrate d'isopropyle, déduite de la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ [CH^3-CH-CH^3] \end{matrix}\right\} O,$$

est :

Carbone	64,61
Hydrogène	10,76
Oxygène	24,63

L'analyse m'a fourni, pour 0gr,3225 de matière,

Acide carbonique	0gr,7615
Eau	0gr,3186

soit en centièmes :

Carbone	64,40
Hydrogène	10,90
Oxygène	»

Qu'il me soit permis d'ajouter que le butyrate d'isopropyle avait déjà été préparé en petite quantité par M. Friedel, en chauffant ensemble l'alcool isopropylique et l'acide butyrique.

Valérate d'isopropyle. — Le mode de préparation employé pour obtenir cet éther étant exactement le même que celui du butyrate que je viens de décrire, je m'abstiens ici d'entrer dans des détails touchant sa préparation.

La réaction qui donne lieu à sa formation est représentée par l'équation suivante :

$$C^5H^9AgO^2 + [CH^3{-}CH{-}CH^3],I = \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ [CH^3{-}CH{-}CH^3] \end{matrix}\right\} O + AgI.$$

Les quantités pondérables des deux corps réagissant, que l'on doit employer pour éviter un excès d'iodure, sont :

Valérate d'argent	50
Iodure isopropylique	32

Propriétés du valérate d'isopropyle. — Le valérate d'isopropyle est un liquide incolore, mobile et inflammable, sa flamme étant encore plus éclairante que celle du butyrate. Son odeur, quoique rappelant celle de l'acide valérique, est plus agréable que l'odeur du butyrate. Moins dense que l'eau, ses densités à zéro et à 17° ont été trouvées égales à 0,8702 et 0,8538.

La densité de la vapeur du valérate d'isopropyle, rapportée à l'air et déterminée par le procédé Dumas, a été trouvée égale à 5,04, la densité théorique, déduite de la formule dont il a déjà été question à

propos du butyrate, eut 4,90. Cette densité de vapeur est le résultat des données numériques suivantes :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur son poids plein d'air	$0^{gr},999$
Température de la balance	19°
Température du bain	197°
Pression atmosphérique	760^{mm}
Capacité du ballon	388^{cc}
Air restant	»

Le point d'ébullition du valérate d'isopropyle, sous la pression de 756^{mm}, est placé à 142°. Son indice de réfraction pour la raie jaune du sodium est égal à 1,397.

Comme l'éther isopropyle-butyrique, le valérate d'isopropyle est inactif à la lumière polarisée.

La composition élémentaire du valérate d'isopropyle, déduite de la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^5H^8O \\ [CH^3-CH-CH^3] \end{matrix}\right\} O,$$

est :

Carbone	66,66
Hydrogène	11,11
Oxygène	22,23

Mes expériences m'ont donné les résultats suivants :

I. Matière employée	$0^{gr},3435$
Acide carbonique obtenu	$0^{gr},839$
Eau	$0^{gr},344$

Soit en centièmes :

Carbone	66,64
Hydrogène	11,12
Oxygène (par différ.)	22,24

II. Matière employée	$0^{gr},345$
Acide carbonique obtenu	$0^{gr},8395$
Eau	$0^{gr},346$

Soit en centièmes :

Carbone	66,40
Hydrogène	11,14
Oxygène (par différ.)	22,46

Le valérate d'isopropyle présente la propriété remarquable de donner, avec la lumière blanche, un spectre extrêmement beau, lequel semble formé exclusivement par les quatre couleurs suivantes : le

rouge, le vert, le bleu et le violet; les unes et les autres se détachant, au minimum de déviation, avec une extrême netteté.

Je donne, dans le tableau suivant, les pouvoirs absorbants des deux éthers pour certaines radiations calorifiques du spectre solaire :

	Absorption dans le Butyrate.	Absorption dans le Valérate.
Rayons rouges extrêmes d'indice $n_1 = 1,5343$ dans la position du minimum de déviation	0,04	0,05
Rayons obscurs d'indice $n_2 = 1,5259$	0,11	0,42
— — — $n_3 = 1,5191$	0,41	»

Ces déterminations ont été faites dans les conditions suivantes :

Le faisceau incident, envoyé dans la chambre noire par un héliostat, traversait deux lentilles de verre avant d'arriver à la fente étroite pratiquée dans un écran, que l'on considère généralement comme étant la source lumineuse. Entre l'écran dont il vient d'être question et la pile thermo-électrique se trouvait une autre lentille convergente sensiblement placée à égale distance de la source lumineuse et de la pile, de façon à ce qu'on pût considérer l'image et la fente comme ayant même surface; enfin, entre cette dernière lentille et la pile on plaçait un prisme de sel gemme dont l'angle de réfringence était de 60°.

Pour recevoir les différentes radiations calorifiques sur lesquelles on voulait opérer, on a d'abord mis la pile en coïncidence avec le rouge extrême, et dans le minimum de déviation. Les angles marqués successivement par l'alidade, avec la direction rectiligne du faisceau incident, m'ont permis de calculer les indices des radiations sur lesquelles on a opéré. Les éthers étaient contenus, alternativement, dans une petite auge de spath fluor, dont la distance des faces parallèles était de $2^{mm},5$: c'était aussi l'épaisseur de la couche liquide.

On voit, dans le tableau précédent, la différence marquée des deux composés, si rapprochés néanmoins l'un de l'autre. Il en est de même des coefficients de dilatation, comme j'ai pu le soupçonner dans certaines expériences, me réservant de déterminer ces dernières constantes, ainsi que les chaleurs de combustion, pour l'ensemble des composés isopropyliques que je viendrai à préparer. Ce travail, qui fera l'objet d'une communication postérieure, présentera, à mon avis, un certain intérêt, si des déterminations identiques sont exécutées pour les mêmes composés du propyle normal.

Mes expériences ont été faites dans le laboratoire de M. Wurtz.

Recherches sur les éthers du phénol,
par M. E. LIPPMANN.

1° *Ethylène-diphénol* (1). — Les éthers du phénol ont d'abord été préparées par M. Cahours par l'action du phénol potassé sur un iodure alcoolique correspondant, par exemple l'iodure de méthyle. De cette manière, il apprit à connaître l'anisol

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C\ H^3\end{matrix}\right\}O$$

ainsi que le phénétol

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

On pouvait penser que, par l'introduction d'un radical polyatomique tel que $C^2H^{4\prime\prime}$ ou $C^3H^{5\prime\prime\prime}$, dans la molécule doublée ou triplée du phénol, on obtiendrait des corps d'une structure analogue, par exemple :

$$C^2H^4{<}\begin{matrix}C^6H^5.O\\C^6H^5.O\end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^3H^5{\lessgtr}\begin{matrix}C^6H^5.O\\C^6H^5.O\\C^6H^5.O\end{matrix}$$

La nature polyvalente de l'éthylène ou de l'allyle aurait uni deux ou trois groupes de C^6H^5O. Guidé par ces considérations, j'ai fait agir 1 molécule de bromure d'éthylène sur 2 molécules de phénol potassé. Je fais dissoudre les deux composés dans l'alcool absolu dans les proportions indiquées, et je fais chauffer au bain-marie ce mélange pendant une ou deux heures. L'appareil est muni d'un réfrigérant ascendant. Lorsque la réaction est achevée, le contenu du matras, qui est liquide à la température du bain-marie, se prend en une bouillie cristalline pendant le refroidissement, à l'exception du bromure de potassium; on fait cristalliser immédiatement dans l'alcool absolu, et l'on sépare ainsi du bromure de potassium insoluble dans ce véhicule. L'éthylène-diphénol cristallise en petites feuilles souvent irisées, fusibles à 95°, complétement insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool bouillant et le chloroforme froid.

Purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, la substance a été soumise à l'analyse. 0gr,260 de matière brûlés dans un courant d'air ont fourni 0,7500 CO^2 et 0,1498 H^2O.

(1) Je n'ai eu connaissance qu'à la fin de mon travail de la note de M. Barr (*Zeitschrift für Chemie*, 1868, n° 6) sur le même sujet.

La réaction peut donc être exprimée par l'équation suivante :

$$C^2H^4Br^2 + (C^6H^5,KO)^2 = 2KBr + \left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}O^2.$$

Le phénol potassé renfermant toujours de petites quantités de potasse caustique, qui agit sur le bromure d'éthylène bromé, il se forme une quantité correspondante d'éthylène bromé C^2H^3Br, qui s'échappe sous forme gazeuse.

L'éthylène-diphénol n'est pas, comme on pourrait penser, un dérivé du glycol, mais un éther du phénol : c'est ce que démontre l'action du brome et de l'acide sulfurique.

2° *Acide éthylène-diphénolsulfurique.* — Lorsqu'on ajoute 3 à 3 parties en poids d'acide sulfurique concentré à de l'éthylène-diphénol chauffé à 120°, et par conséquent en fusion, le mélange rougit et se concrète en une masse qui renferme un acide sulfoconjugué et SO^4H^2. Pour transformer complétement l'éther, il faut chauffer pendant quelque temps au-dessus de 100°. On dissout dans beaucoup d'eau, on neutralise par du carbonate de plomb, on filtre pour séparer le sulfate de plomb, on lave avec de l'eau bouillante et l'on évapore au bain-marie. L'éthylène-diphénol-sulfate de plomb cristallise en feuilles solubles dans l'eau chaude, mais insolubles à froid.

L'analyse du sel desséché à 120° a fourni des nombres correspondant à la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4SO^3)^2\overset{''}{Pb}\\C^2H^4\end{matrix}\right\}O^2.$$

3° *Ethylène-diphénolsulfate de baryum.* — On obtient ce sel en neutralisant l'acide libre par le carbonate de baryum et en filtrant la solution bouillante. Il constitue une poudre cristalline fine, peu soluble dans l'eau bouillante, qui se précipite bientôt lorsqu'on évapore la solution au bain-marie.

La description des autres sels auxquels donne naissance cet acide sera l'objet d'une prochaine communication.

4° *Tétrabromure d'éthylène-diphénol.* — Lorsqu'on fait dissoudre l'éthylène-diphénol dans le chloroforme (il est même très-soluble à froid) et qu'on y ajoute goutte à goutte une solution de brome dans du chloroforme, il se fait immédiatement un abondant dégagement de HBr.

Pour achever la réaction, on chauffe pendant quelques heures à 100° en tube scellé. Le contenu du tube consiste en tétrabromure presque insoluble dans le chloroforme; on le sépare de l'éthylène-diphénol non attaqué en le faisant cristalliser dans du chloroforme

bouillant. Il constitue alors de petites aiguilles enchevêtrées, fusibles au-dessus de 100°.

Au point de vue théorique, il est intéressant de réduire l'éthylène-diphénol :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5.O \\ \quad / \\ C^2H^4 \\ \quad \backslash \\ C^6H^5.O \end{array}\right\} Br^2 \quad \text{donnerait} \quad \begin{array}{l} C^6H^5 \\ \quad \backslash \\ C^2H^4 \\ \quad / \\ C^6H^5. \end{array}$$

On connaît deux carbures d'hydrogène isomères de cette composition : le dibenzyle (Rossi) et le ditolyle que M. Fittig a préparé en faisant agir le sodium sur le toluène bromé.

Des essais que j'ai commencés, à l'effet de réduire l'éthylène-diphénol par le zinc en poudre, jetteront peut-être quelque lumière sur la question de la constitution du dibenzyle et du ditolyle.

La constitution du véritable éthylène-diphényle serait :

$$C^6H^5CH^2,C^6H^5CH^2,$$

tandis que celle de son isomère serait :

$$C^6H^5.CH^3,C^6H^5,CH.$$

Je publierai prochainement les résultats de mes recherches sur la réduction de ces éthers et des anisols en carbure d'hydrogène par la poussière de zinc, et sur les propriétés de l'amylène-diphénol.

Note sur un nouvel acide du soufre, par M. SCHUTZENBERGER.

On sait qu'une solution aqueuse d'acide sulfureux, mise en contact avec du zinc, acquiert en quelques instants une coloration jaune et la propriété de décolorer énergiquement l'indigo et la teinture de tournesol. Au bout de peu de temps cette liqueur dépose du soufre et perd son activité. M. Schœnbein, à qui l'on doit cette curieuse observation, admet que sous l'influence du zinc et de l'acide sulfureux l'oxygène combiné se convertit en ozone qui provoque la décoloration (1).

Comme la couleur de l'indigo et du tournesol décolorés reparaît au contact de l'air, il est facile de s'assurer que le phénomène est dû à une réduction. La décoloration ayant lieu avec la liqueur séparée du zinc il est encore évident que la réduction ne peut être attribuée à une action simultanée du métal et de l'acide sulfureux, mais qu'il se

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXI, p. 193.

forme un composé spécial, doué d'une grande puissance réductrice; or, comme aucun des composés oxygénés ou hydrogénés du soufre ne possède ce pouvoir décolorant réducteur instantané, j'étais fondé à supposer qu'une étude plus approfondie de cette réaction pourrait amener à des résultats intéressants.

De nombreux essais, dirigés en vue d'isoler un composé défini, doué des mêmes propriétés que la solution récente de zinc dans l'acide sulfûreux, étaient restés infructueux à cause de la facilité avec laquelle le pouvoir décolorant se perd. En quelques minutes, en effet, il acquiert un maximum, puis décroît progressivement et assez rapidement en même temps que la couleur jaune du liquide disparaît avec production d'un trouble laiteux de soufre. J'avais pu constater cependant: 1° que la formation de l'hyposulfite de zinc, qui avec le sulfite est signalé comme un des termes de la réaction, ne se forme que consécutivement, lorsque la puissance décolorante est en voie de décroissance;

2° Que le liquide jaune réducteur additionné de sulfate de cuivre donne intantanément et à froid, selon la dose de ce dernier, un précipité rouge très-ténu, formé tantôt d'*hydrure de cuivre*, tantôt (s'il y a a excès de sulfate) d'un mélange d'hydrure de cuivre et de cuivre métallique; l'hydrure de cuivre ainsi précipité se convertit assez rapidement en sulfure de cuivre; on conçoit, en effet, que l'hydrure de cuivre réduise l'acide sulfureux, comme le fait l'hydrogène sulfuré;

3° La même liqueur jaune réduit énergiquement les sels d'argent et de mercure avec précipitation de mercure et d'argent métalliques;

4° Le pouvoir décolorant maximum de la solution, mesuré au moyen d'une liqueur titrée d'hypermanganate, a été, constamment et dans un grand nombre d'expériences faites avec des solutions sulfureuses à divers degrés de concentration, trouvé égal à 1,5 fois le pouvoir décolorant de la solution sulfureuse avant le contact du zinc;

5° On peut remplacer le zinc, dans cette expérience, par du fer, du manganèse et même du magnésium, les résultats restent les mêmes;

6° Pendant la dissolution du zinc il ne se dégage pas d'hydrogène.

J'arrive maintenant à la description des expériences qui m'ont conduit à des résultats plus positifs.

Lorsqu'on remplace l'acide sulfureux par une solution concentrée de bisulfite de soude, en employant du zinc en copeaux et en opérant à l'abri de l'air, enfin en refroidissant le mélange qui tend à s'chauffer, on constate que d'une part le pouvoir décolorant est infiniment plus

grand qu'avec l'acide sulfureux, et que d'un autre côté il se maintient beaucoup plus longtemps, pourvu que l'on évite l'accès de l'air. Le zinc se dissout partiellement sans que le liquide se colore en jaune et sans dégagement d'hydrogène.

Au bout d'une demi-heure environ la réaction est terminée, et il se dépose une cristallisation assez abondante de sulfate double de zinc et de sodium.

En décantant le liquide, on observe que les copeaux de zinc encore imbibés de solution étant exposés au contact de l'air s'échauffent au point de répandre des vapeurs d'eau; un thermomètre plongé dans la masse peut atteindre jusqu'à 55 à 60°. Cette élévation de température est due à une combustion du liquide qui baigne encore le métal, car on l'observe aussi avec le liquide lui-même.

Ainsi le filtre sur lequel on le passe s'échauffe très-sensiblement. Après un certain temps d'exposition à l'air, le liquide a perdu ses propriétés spéciales; il ne contient alors plus que du sulfite double de zinc et sodium et du bisulfite de soude. Une bande de papier de tournesol bleu plongée dans la solution zincique avant son oxydation se décolore instantanément et redevient rouge au contact de l'air; ces phénomènes nous prouvent que le composé actif qui existe en fortes proportions dans la solution zincique est très-sensible à l'action de l'oxygène.

Voici comment j'opère pour isoler le produit actif: Le liquide (1/2 litre environ) est versé dans un ballon de 2 litres aux trois quarts plein d'alcool concentré; on bouche hermétiquement; il se forme de suite un premier dépôt cristallin adhérent aux parois, en grande partie formé de sulfite double de zinc et de sodium, mélangé à une certaine proportion du produit actif dont la majeure partie reste en solution alcoolique; en effet, aussi bien la solution alcoolique que les cristaux précipités jouissent du pouvoir décolorant. Lorqu'on traite le dépôt par l'eau, il se dissout partiellement en laissant un abondant dépôt cristallin de sulfate double peu soluble. Le *liquide alcoolique* clair, décanté dans un flacon qu'il doit remplir complétement, et bien bouché, est abandonné à lui-même dans un endroit frais. Au bout de quelques heures ou même plus tôt (selon la concentration du bisulfite employé), il se prend presqu'en masse cristalline composée d'un feutrage de fines aiguilles incolores. On jette le tout sur une toile et on exprime rapidement; il reste sur la toile une quantité relativement peu abondante de matière solide active, tandis que l'alcool filtré est complétement dépourvu du pouvoir décolorant.

La masse humide ainsi obtenue s'échauffe instantanément; aussi faut-il *se hâter* de la mettre dans le vide aussi parfait que possible. Une fois secs, les cristaux effleuris sont transformés en une poudre blanche qui supporte l'action de l'oxygène sans s'échauffer et sans perdre son activité. Cette substance est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool étendu, insoluble dans l'alcool fort. Elle ne contient que très-peu de zinc, 1,5 à 2 p. %, quantité insignifiante et qui ne peut être attribuée qu'à la présence d'une petite dose de sulfite double. Il est du reste facile de l'éliminer entièrement, en redissolvant les cristaux exprimés dans très-peu d'eau et en reprécipitant par l'alcool; nous verrons en outre plus loin que le même corps peut être obtenu avec le bisulfite de soude seul, sans l'intervention d'aucun autre métal. Il est donc évident que le zinc n'entre pas dans la composition des cristaux actifs.

Ces cristaux, après leur oxydation à l'air, laissent un résidu *uniquement* formé de bisulfite de soude, et l'oxydation n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz sulfureux ou autre.

Leur solution décolore instantanément et énergiquement le sulfate d'indigo, le tournesol, précipite de l'hydrure de cuivre avec le sulfate de cuivre, de l'argent avec le nitrate d'argent.

Ils ont une saveur chaude qui rappelle celle du bisulfite. Séchés dans le vide et chauffés dans un tube, ils fournissent un peu d'eau, du soufre, de l'acide sulfureux et un résidu formé de sulfate et de sulfure de sodium.

L'analyse de ces cristaux secs a donné des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que donnerait le bisulfite anhydre de soude. Le dégagement d'eau pendant la calcination du sel *sec* et la mise en liberté du soufre indiquent la présence de l'hydrogène dans ce composé et c'est cet hydrogène faiblement combiné qui donne au corps *toutes les propriétés* de l'hydrogène naissant.

Ce corps est le sel de soude d'un acide particulier analogue à l'acide hypophosphoreux et moins oxygéné que l'acide sulfureux. Sa formule doit être écrite

$$\left.\begin{matrix}SO,H\\Na\end{matrix}\right\}O,$$

celle du bisulfate de sodium étant

$$\left.\begin{matrix}(SO)''\\HNa\end{matrix}\right\}O.$$

Au contact de l'air humide nous avons

$$\left.\begin{matrix}SOH\\Na\end{matrix}\right\}O + O = \left.\begin{matrix}SO\\HNa\end{matrix}\right\}O.$$

L'acide libre serait (SOH)HO.

Cet acide, qui est beaucoup moins stable que son sel de soude, se forme dans l'action de l'acide sulfureux sur le zinc :

$$SO^2 + H^2O + Zn = (SO^3)^2Zn + H^2,$$
$$SO^2 + H^2 = (SOH.HO).$$

On l'obtient aussi en ajoutant de l'acide sulfurique étendu (1 moléc. par litre) aux cristaux. Il se forme ainsi une liqueur d'un beau jaune orangé foncé, douée d'un pouvoir décolorant intense. Cette liqueur se trouble bientôt, dépose du soufre et se décolore.

En employant le bisulfite, l'augmentation du pouvoir décolorant, mesuré au moyen d'une solution d'hypermanganate, a toujours été trouvée égale au tiers du pouvoir décolorant de la solution primitive. Ce résultat et le premier confirment entièrement ma manière de voir. En prenant en effet comme unité le pouvoir réducteur de 1 moléc. d'acide sulfureux on a :

$$2SO^2 + Zn + H^2O = (SO^3)^2Zn + SOH,HO.$$

Le premier membre (zinc à part) renferme 2 unités décolorantes, le second en contient 3. Différence : 1 moitié de 2.

$$3(SO^3,HNa) + Zn = SO^3Na^2 + SO^3Zn + SOH,NaO + H^2O.$$

Le premier membre (zinc à part) contient 3 unités décolorantes, le second en renferme 4. Différence : $1 = {}^1/_3$ de 3.

En raison de sa composition et de son mode de formation, je propose de donner à cet acide le nom d'*acide hydrosulfureux*. Le sel étudié plus haut étant de l'*hydrosulfite* de soude.

La formation de l'hydrosulfite de soude a lieu également en remplaçant le zinc par d'autres métaux qui décomposent l'eau sous l'influence des acides (fer, manganèse, magnésium). Dans toutes ces expériences il est facile de s'assurer que la production d'hyposulfite n'est qu'un phénomène consécutif secondaire, dû à la destruction lente et spontanée de l'hydrosulfite de sodium. On a en effet :

$$2SOH,NaO = H^2O + S^2O^3Na^2.$$

Lorsqu'on met du bisulfite de soude dans un vase poreux de pile, celui-ci étant placé lui-même dans de l'eau acidulée à l'acide sulfurique, et qu'on électrolyse ce liquide en immergeant le pôle négatif

dans le bisulfite, on constate un dégagement d'oxygène au pôle positif, tandis qu'aucun dégagement gazeux n'a lieu au pôle négatif; en même temps le bisulfite devient décolorant et actif en se chargeant de plus en plus d'hydrosulfite. Il suffit même de remplacer dans la pile de Bunsen l'acide nitrique par du bisulfite de soude pour constater le fait; on forme ainsi un couple qui ne le cède pas beaucoup en intensité au couple Bunsen et qui se maintient constant assez longtemps.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Note sur la sursaturation, la surfusion et la dissolution, par M. DUBRUNFAUT (1).

L'auteur admet comme un fait démontré que le sulfate de soude qui existe dans les dissolutions sursaturées de ce sel a pour composition, $NaO,SO^3 + 7HO$, quoique le sel employé soit l'hydrate

$$NaOSO^3 + 10HO,$$

et il tire cette conclusion du fait constaté par Lœwel que les cristaux qu'on obtient par le simple abaissement de la température du liquide saturé renferment 7 équivalents d'eau.

Ce point étant admis, il en résulte que le sel dissous et passé à l'état de sursaturation a changé de constitution moléculaire. Il est devenu un autre hydrate et cette sursaturation du produit primitif n'est en réalité que l'état de saturation normal d'un autre composé qui a pris naissance et qui, étant plus soluble que le premier, produit le fait en apparence mystérieux de la sursaturation. Cet hydrate à 7 équivalents d'eau représenterait un état moléculaire instable et fugitif qui est détruit par le contact d'un cristal similaire de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau ou d'un sel isomorphe; ce retour du sel à sa composition primitive est accompagné d'une manifestation thermique qui

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 916.

confirme le changement de constitution au moment de la cristallisation, ainsi qu'on l'observe dans les transformations allotropiques.

L'auteur trouve une nouvelle preuve des modifications que la matière cristallisable et soluble offre lorsqu'elle est dissoute, dans les faits de doubles rotations moléculaires qu'il a découverts dans le glucose, dans la lactine et dans leurs dérivés.

Les substances cristallisables contractent sous l'influence de la force de cristallisation la constitution moléculaire qu'elles révèlent au moment de leur dissolution, et elles la conservent pendant un temps suffisant pour la constatation du phénomène. Dans le glucose cristallisé, en effet, le passage du glucose birotatoire à l'état de glucose monorotatoire exige à basse température quatre ou cinq heures pour s'accomplir.

Quoique cette propriété ne soit pas perceptible pour toutes les substances moléculairement actives, M. Dubrunfaut croit que cette propriété est générale et propre, non-seulement aux substances douées de cette propriété moléculaire, mais même à toutes les substances solubles sans exception.

On pourrait donc admettre avec une grande probabilité que les corps solubles, cristallisables ou amorphes, affectent dans les dissolutions un état moléculaire différent de celui qu'ils possèdent à l'état solide. Cette modification ne serait qu'éphémère et liée à l'état particulier des corps en solution, et peut-être aux qualités des dissolvants. Ainsi, le glucose cristallisé la conserve avec son état cristallin, mais dès que le cristal passe à l'état de liquide la constitution moléculaire révélée par le pouvoir rotatoire change, pour n'être reprise que dans le retour à l'état solide.

On ne peut pas admettre, avec M. Graham, que la diffusibilité ait lieu sur la substance prise à l'état solide; tout porte à penser au contraire que les éléments du courant d'endosmose qui produit la dialyse sont prélevés sur une fraction du dissolvant chargée du produit diffusible. S'il n'en était pas ainsi l'auteur ne pourrait pas s'expliquer ce qui se passe dans la purification des mélasses, où la diffusion du sucre est constante à toutes les époques de l'analyse, tandis que la diffusion des sels décroît à mesure que l'analyse s'opère. Par conséquent, il faut admettre que dans une dissolution de sels divers chacun d'eux prélève et retient dans la dissolution complexe le contingent de dissolvant que lui assignent ses qualités propres, et c'est sur ces groupes moléculaires liquides, en quelque sorte définis pour chaque milieu, que s'exerce la force de diffusion.

Quand on traite par l'alcool à haut titre une solution de sucre dans

l'eau, ou bien le sucre reste momentanément en dissolution dans un état qui ressemble au phénomène connu de sursaturation, mais qui en diffère, ou bien le sucre est précipité en grumeaux visqueux. Ce précipité est amorphe ou globulaire, au bout d'un certain temps il se transforme en cristaux de sucre prismatiques bien définis. Cet effet a été confondu à tort avec le phénomène de sursaturation, car on voit dans ces conditions des solutions, soi-disant exclusivement sursaturées, fournir leur contingent de sucre sans changer de densité, ce qui prouve à l'évidence que tout le sucre recueilli dans ce cas provient du sucre amorphe. L'auteur se demande si cet état transitoire du sucre n'est pas la condition normale du sucre modifié par la dissolution, et si on ne pourrait pas considérer cette expérience comme une nouvelle preuve à l'appui de son mode d'envisager les phénomènes de sursaturation et de dissolution.

Dans une deuxième note (1), M. Dubrunfaut résume les anciennes observations sur le glucose, la lactine et le sucre. Ces trois corps offrent deux états physiques distincts : l'état cristallin et l'état amorphe.

Le sucre offre le premier dans le sucre prismatique, et le second dans le sucre connu sous le nom de sucre caramel ou de sucre d'orge. Ce dernier état correspond à la modification moléculaire qui est produite par la fusion ou par la dissolution.

« Voilà, dit l'auteur, trois substances différentes dont les propriétés physiques et chimiques se coordonnent dans le même sens dans les deux conditions de saturation et de sursaturation. N'est-on pas autorisé à conjecturer que l'état cristallin répond à la première condition quand l'état amorphe justifie la seconde? »

L'interprétation des faits offre plus de difficulté pour les solutions salines sursaturées dont le sulfate de soude est le type, parce que ce sel offrant des exceptions aux lois qui régissent la solubilité en fonction de la température, il est plus difficile de reconnaître ce qui appartient en propre à la sursaturation proprement dite, et que, d'autre part, on manque aussi totalement de l'auxiliaire des observations optiques. Il ne reste comme moyen d'investigation que la solubilité déduite des densités diverses qu'offrent les solutions dans les différents états.

Il est hors de doute que le sulfate de soude a perdu sa constitution primitive de sel renfermant 10 équivalents d'eau, car sa solubilité a décuplé pour la température de 0°.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1218.

Si l'on fait une solution aqueuse saturée avec du sulfate de soude à 10 équivalents d'eau la densité de la liqueur est 1120, la densité de l'eau pure étant 1000.

L'eau mère que l'on obtient quand on a fait cristalliser une solution sursaturée de sulfate de soude offre la même densité à 18°. Il en est de même de l'eau mère des cristaux formés après saturation à + 33°. Si l'on traite par de l'eau à 18° du sulfate de soude anhydre produit par une simple dessication, la densité de la solution est d'abord de 1157, elle s'élève à 1167, puis elle retombe, après 24 heures, à la densité normale de 1120 à + 18°. On obtient les mêmes résultats avec le sulfate de soude anhydre vitrifié par la fusion.

En conséquence, il n'y a qu'un seul terme de solubilité fixe, c'est celui qui donne le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau et qui est représenté par la densité de 1120 à 18°. Quelles que soient les modifications produites dans les dissolutions soit par la température, soit par la sursaturation, les eaux mères retournent toujours, sous l'influence d'un temps suffisant, à la densité normale.

« En considérant la solubilité anormale du sulfate anhydre, et en rapprochant l'état amorphe de ce sel de celui qui caractérise les sucres à l'état de sursaturation, n'est-on pas autorisé, dit l'auteur, à admettre que la constitution moléculaire du sulfate anhydre serait, de préférence à tout autre état connu et défini, celui qui expliquerait et justifierait le mieux la constitution des solutions sursaturées. »

Tous les faits de surfusion et de sursaturation s'expliquent bien par des changements de constitution physique et chimique produits par la fusion ou la dissolution, et dans tous les cas il y a une influence réelle de la chaleur et par suite de la température. L'hypothèse la plus vraisemblable que l'on puisse faire pour justifier les deux états moléculaires distincts d'une même substance est celle que nous avons admise, et l'on doit s'efforcer d'en rechercher les causes dans les deux états antagonistes connus de la matière : l'état cristallin et l'état amorphe.

Sur les causes de la cristallisation des solutions sursaturées, par M. H. BAUMHAUER (1).

L'auteur a fait une série d'expériences sur la cristallisation des solutions sursaturées, dont quelques-unes sont une répétition de celles de MM. Gernez, Jeannel et Lecoq de Boisbaudran. Il n'est pas pos-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CIV, p. 449 (1868).

sible de les décrire toutes ici; qu'il suffise de dire que, d'après l'auteur, les solutions sursaturées ne cristallisent qu'en les mettant en contact avec un cristal du même sel ou d'un sel isomorphe; pour le sulfate de soude, un cristal effleuri produit le même effet. La cristallisation d'une solution sursaturée de sulfate de soude à l'air est due, d'après l'auteur, à la présence du sulfate de soude dans l'atmosphère, chose prouvée du reste d'une manière si simple par les expériences de M. Salet.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un nouveau mode de préparation du soufre mou, par M. W. MULLER (1).

On obtient une grande quantité de soufre mou en volatilisant du soufre dans un courant de gaz acide chlorhydrique et recevant les vapeurs dans de l'eau; le soufre qui se condense ainsi est jaune et mou, mais il retient toujours mécaniquement de l'eau et de l'acide chlorhydrique qu'on ne peut lui enlever ni par la presse, ni par la dessiccation dans le vide.

La densité de ce soufre mou est de 1,82 (la pesée dans l'air a été faite après avoir fondu le soufre); il est insoluble dans le sulfure de carbone, mais y conserve beaucoup plus longtemps son état qu'à l'air, où il devient rapidement dur et cassant.

Sur le poids atomique du cérium, par M. Ch. WOLFF (2).

L'auteur a préparé l'oxyde de cérium par la méthode de M. Bunsen (3). Le sulfate céreux basique fut dissous dans l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, réduit par l'acide sulfureux, puis évaporé et calciné légèrement pour chasser l'excès d'acide. Le sel neutre ainsi obtenu fut soumis à des cristallisations fractionnées et l'on obtint pour les cristallisations moyennes la composition

$$3CeSO^4 + 5HO,$$

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXIII, p. 346.

(2) *Sillim. Amer. Journ.* [2], t. XLV, p. 53. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 671.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 498.

d'où se déduit pour le cérium l'équivalent 46,187 qui est un peu plus fort que celui trouvé par les autres auteurs. Quoique incolore, ce sel n'était pas pur, et l'auteur s'est assuré qu'après 20 cristallisations il offre encore les raies d'absorption du didyme.

Il vaut mieux pour cette purification dissoudre le sulfate basique de cérium dans un peu d'acide azotique et opérer sur la liqueur rouge foncé pour reformer le sulfate de cérium basique, qui est alors moins coloré et qu'on réduit comme ci-dessus, en répétant au besoin une fois de plus le traitement par l'acide azotique. Par la cristallisation fractionnée du sulfate céreux on obtient alors de petits octaèdres, et non plus de longs cristaux aplatis; ces octaèdres renferment

$$2CeSO^4 + 5H\dot{O},$$

avec l'équivalent du cérium égal à 45,76 en moyenne. La diminution dans la valeur de cet équivalent ne résulte pas seulement de l'élimination du didyme, car Bunsen et Rammelsberg qui ont opéré sur un sel exempt, presque complétement, de didyme, sont arrivés aux nombres 46,058 et 46,072. Il doit donc y avoir un autre élément qui s'élimine par les opérations que fait subir l'auteur au sulfate de cérium; en répétant encore plusieurs fois la même opération, l'auteur a vu encore s'abaisser davantage l'équivalent du cérium, et cela jusqu'à 45,664; il pense que le sulfate obtenu ainsi en dernier lieu représente le plus grand état de pureté auquel on soit parvenu pour un sel de cérium et pense que l'équivalent de cet élément s'abaisserait peut-être encore si l'on poursuivait plus longtemps le même mode de purification.

Recherches sur la glucine, par M. G. KLATZO (1).

L'auteur a extrait la glucine de l'émeraude de Limoges par le procédé de M. Joy (2).

Le chlorure de glucinium, qui forme des aiguilles très-déliquescentes et volatiles, donne au spectroscope une raie rouge et une raie verte. Le *fluorure* est très-soluble et reste après évaporation à l'état d'une masse gommeuse incolore, perdant de l'eau à 100° et devenant laiteuse; il se boursoufle comme l'alun et se dissout de nouveau entièrement dans l'eau. L'auteur n'a pas pu obtenir les fluorures de glucinium et de potassium ou de sodium; il pense que le fluorure glucinio-potassique d'Awdejew était un mélange.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 129.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. II, p. 351.

Ayant mélangé du sulfate de glucinium avec les sulfates aluminique, chromique, ferrique et manganique, la solution laissa déposer des faisceaux de prismes monocliniques de 150°,16′ de sulfate de glucinium basique, puis, suivant la solubilité, le sulfate employé ou bien des octaèdres à base carrée de sulfate de glucinium neutre. En acidulant la liqueur avec de l'acide sulfurique, l'auteur obtint des prismes monocliniques volumineux, très-efflorescents, renfermant $GlSO^4,H^2O,6aq$, retenant H^2O au-dessus de 150°.

L'auteur a déterminé le poids atomique du glucinium par l'analyse du sulfate octaédrique et est arrivé au nombre 9,227.

Sulfate gluciniopotassique, $GlSO^4,K^2SO^4 + 3H^2O$, ne s'obtient cristallisé que par le refroidissement à — 2° ou — 3° de la solution des deux sulfates.

Le sulfate de glucinium est isomorphe avec les sulfates de la série magnésienne, avec lesquels il peut cristalliser; les cristaux obtenus renferment les deux sulfates en proportions variables, suivant leurs solubilités relatives, et la forme des cristaux est celle du sulfate dominant. La composition de ces sels multiples est toujours exprimée par la formule MSO^4,H^2O.

Le carbonate neutre de glucinium a été obtenu en faisant passer pendant 36 heures un courant d'acide carbonique dans de l'eau tenant du carbonate basique en suspension; la solution fut évaporée au-dessus d'acide sulfurique, dans une atmosphère d'acide carbonique; après quelques semaines, la liqueur se recouvrit d'une pellicule cristalline et renfermait même des cristaux isolés qui n'ont pu être mesurés, à cause de leur altération rapide à l'air. Les cristaux renferment $GlCO^3 + 4H^2O$; la solution renfermait encore 0,36 % de ce sel. Le carbonate de glucinium forme, avec le carbonate de sodium, un sel double en cristaux rhombiques.

Il résulte de ces recherches que le glucinium appartient au groupe du magnésium.

Sur des chromates basiques de zinc, par MM. PHILIPPONA et J. PRUESSEN (1).

Le précipité jaune-orange produit par l'addition de 1 équivalent de chromate neutre de potassium à 3 équivalents de sulfate de zinc, a déjà été examiné par Thomson. Il n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau et renferme $\text{Cr}\Theta^3,2\text{Zn}\Theta + 2H^2\Theta$. La chaleur le décompose en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 92. Janvier 1869.

oxyde de chrome et oxyde de zinc. On obtient ce même sel en ajoutant une solution d'acide chromique à du carbonate de zinc en suspension dans l'eau jusqu'à ce que le dépôt ne fasse plus effervescence avec les acides; ce composé a donné à l'analyse un peu moins d'eau ($1\ ^1/_2\ H^2O$) que le précédent.

On obtient un chromate plus basique $ZnO, CrO^3 + 3ZnO, H^2O$ en ajoutant du sulfate de zinc à du chromate neutre de potassium en excès; le précipité, lavé à l'eau bouillante pour le débarrasser de potasse, est une poudre jaune et ténue.

M. Woehler a décrit un chromate basique de zinc et de potassium, mais sans en indiquer la composition; il se forme, comme le précédent, en présence d'un grand excès de chromate alcalin; il renferme $5ZnO, K^2O, 4CrO^3 + 6H^2O$; on peut l'envisager comme formé de 4 molécules de chromate neutre de zinc, de 1 molécule de zincite de potassium et de 6 molécules d'eau; ou bien de 1 molécule de chromate neutre de potassium, de 2 molécules de chromate basique de zinc et d'eau.

Sur le phosphate cupro-ammonique, par M. A. METZNER (1).

Le phosphate de cuivre obtenu en précipitant 3 molécules de sulfate de cuivre par 2 molécules de phosphate de soude ordinaire, correspond à la formule assez complexe

$$\left.\begin{matrix}(PO)^3\\ Cu^4,H\end{matrix}\right\}O^9 + 5H^2O;$$

Rammelsberg avait donné pour ce sel la formule

$$8CuO, 3P^2O^5 + 7H^2O,$$

qui ne diffère de la précédente que par la quantité d'eau. Ce sel fut dissous dans une quantité aussi petite que possible d'ammoniaque aqueuse concentrée, et cette solution fut additionnée de son volume d'ammoniaque alcoolique, puis abandonnée au repos. Après quelques semaines, on observa trois couches, dont l'inférieure était épaisse, bleu foncé, et la supérieure incolore; la couche du milieu était alcoolique et peu colorée; le même traitement fut répété avec la couche inférieure qui fournit, après quelques semaines, des cristaux bleus appartenant au prisme monoclinique. Ce sel renferme

$$\left.\begin{matrix}(PO)^3\\ Cu(AzH^4)^7\end{matrix}\right\}O^9 + 3AzH^2 + 7H^2O;$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 66. Janvier 1860.

il est soluble dans l'eau froide, perd de l'ammoniaque à la température ordinaire et se transforme en une poudre d'un blanc bleuâtre.

Les eaux mères alcooliques de ces cristaux en fournissent une nouvelle quantité en même temps que des cristaux plus modifiés. Quant aux dernières eaux mères, elles sont très-colorées et sirupeuses, et renferment plus d'oxyde de cuivre que le précédent, par rapport à l'acide phosphorique.

Le même phosphate de cuivre, porté à l'ébullition avec de l'ammoniaque très-étendue, fournit, après le refroidissement de la liqueur filtrée, des cristaux bleu foncé dont l'auteur n'a pas fait l'analyse et qui est également un phosphate cupro-ammonique.

Sur les combinaisons des sulfates de zinc et de cadmium avec l'ammoniaque, par M. G. MULLER (1).

Une solution de sulfate de cadmium, additionnée d'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité, fut abandonnée sous une couche d'ammoniaque alcoolique; après quelque temps, le mélange fut agité, et il se déposa un liquide épais qui, retraité de même, fournit de courts prismes hexagonaux plus ou moins modifiés. Ces cristaux renferment

$$2\left.\begin{matrix}SO^2\\Cd\end{matrix}\right\}O^2,4AzH^3+5H^2O;$$

ils sont solubles dans l'ammoniaque et dans l'acide chlorhydrique étendu; l'eau pure les décompose en produisant un précipité floconneux de sel basique; ces cristaux s'altèrent à l'air en perdant de l'ammoniaque.

On obtient de même, mais plus difficilement, un sulfate de zinc ammoniacal

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Zn\end{matrix}\right\}O^2,4AzH^3,2H^2O;$$

cette combinaison est déliquescente et l'auteur ne l'a pas obtenue en cristaux bien définis. H. Rose et Kane ont déjà décrit des combinaisons analogues.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 70. Janvier 1869.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Méthode de dosage volumétrique du cuivre, par M. ALVIN RUEMPLER (1).

L'iodure de potassium donne dans la solution d'un sel cuivrique un précipité d'iodure cuivreux mélangé d'une quantité équivalente d'iode. C'est en titrant l'iode ainsi mis en liberté par l'hyposulfite de soude, que l'auteur dose le cuivre :

$$2CuSO^4 + 2KI = 2KSO^4 + Cu^2I + I.$$

La solution cuivrique, qui ne doit pas être trop acide, est additionnée de quelques grammes d'iodure de potassium, de manière à pouvoir redissoudre tout l'iode libre ; on ajoute ensuite de l'hyposulfite jusqu'à décoloration, puis on ajoute de l'amidon et l'on revient avec une solution cuivrique jusqu'à ce qu'il se produise une coloration bleue. La solution d'hyposulfite doit correspondre à $0^{gr},0127$ d'iode par centimètre cube et la solution cuivrique titrée se fait en dissolvant $24^{gr},94$ de sulfate de cuivre cristallisé pur dans 1 litre d'eau. De cette manière, les deux liqueurs s'équivalent, car 1^{cc} de solution cuivrique met en liberté $0^{gr},0127$ d'iode. Donc, chaque centimètre cube de sulfate cuivrique qu'il faudra ajouter à la liqueur décolorée par l'hyposulfite correspondra à $0^{gr},0127$ d'iode, soit à 0,00634 de cuivre.

Les solutions ne doivent contenir ni chlore libre, ni acide nitreux, ni sel ferrique ; dans ce dernier cas, il faut précipiter par un excès d'ammoniaque, filtrer, neutraliser par l'acide sulfurique et procéder ensuite au titrage. L'argent doit aussi être éliminé.

Sur la présence de l'acide cyanhydrique dans la fumée de tabac, par M. A. VOGEL (2).

Le meilleur réactif de l'acide prussique est celui de Schœnbein ; on le prépare en imbibant du papier à lettres blanc d'une solution de 3 grammes de résine de gaïac dans 100 grammes d'alcool ; ce papier de gaïac est conservé pour l'usage. Immédiatement avant de s'en servir, on le passe dans une dissolution de sulfate de cuivre renfermant $0^{gr},1$ par 50 centimètres cubes d'eau. Les plus petites traces d'acide cyanhydrique sont accusées par ce papier-réactif qui se colore à son

(1) *Journal für praktische Chemie,* t. CV p. 193, 1868, n° 20.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 254.

contact en bleu foncé. L'auteur a constaté que la fumée de tabac renferme de l'acide cyanhydrique; il suffit d'exposer le papier de Schœnbein à la fumée d'un cigare ou d'une pipe pour le voir se colorer en bleu; cette coloration ne peut être attribuée à l'action de l'ammoniaque sur le sel de cuivre, car elle ne se manifeste pas en l'absence de la teinture de gaïac.

On peut de même constater la présence de l'hydrogène sulfuré dans la fumée de tabac, au moyen du papier de nitroprussiate ou du papier de plomb. Ch. L.

Modification au sulfhydromètre et à la sulfhydrométrie, par M. F. GARRIGOU (1).

L'auteur, en vue d'atténuer l'action de l'air sur les sulfures, emploie un vase de verre à double forme conique, terminé d'un côté par un goulot cylindrique, de l'autre par un orifice pouvant s'ouvrir ou se fermer à volonté. Le goulot est muni d'un bouchon de liége, très-facile à mouvoir, et qu'on peut maintenir pendant toute la durée de l'opération, jusqu'à 1 millimètre de la surface de l'eau. A travers ce bouchon descendent dans le vase, un agitateur, un tube destiné à verser l'eau sulfureuse dans l'appareil en commençant par le fond, et l'extrémité effilée d'une burette à robinet. Le tout est solidement fixé sur un support.

L'auteur propose de faire les opérations suivantes, qui donnent le moyen de déterminer les divers états dans lesquels se trouve le soufre et de doser les quantités de soufre à ces états différents.

1° On fait un essai sur une eau sulfureuse pour avoir la quantité totale du soufre existant à l'état de sulfure, d'hydrogène sulfuré, et d'hyposulfite;

2° On fait un second essai après avoir traité l'eau par du chlorure de zinc légèrement acide, ou par un sel de nickel ou de cobalt; cet essai fournit par différence le soufre des sulfures;

3° Un troisième essai, exécuté sur l'eau désulfurée par l'acétate neutre de zinc, permettrait de déterminer le soufre des hyposulfites et, par différence, celui de l'acide sulfhydrique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 457.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'aldéhydine, par MM. ADOR et BAEYER (1).

Lorsqu'on chauffe à 120-130° de l'aldéhyde-ammonium avec de l'urée, on obtient une base volatile que les auteurs nomment *aldéhydine* (2); le rendement en est beaucoup augmenté si l'on ajoute de l'acétate d'ammonium aux corps précédents. Cette base forme une huile distillant à 175° et ayant pour composition AzC^8H^{11}. C'est un composé peu soluble dans l'eau, plus léger que ce liquide, ayant l'odeur de la conicine, dont il diffère par H^4 en moins; les auteurs ont essayé vainement de fixer ces 4 atomes d'hydrogène par l'amalgame de sodium.

Le chlorhydrate d'aldéhydine cristallise en aiguilles facilement solubles dans l'eau; il se résinifie au contact du chlorure de platine; le ferricyanure de potassium et l'azotate de mercure donnent dans sa solution des précipités cristallins.

L'aldéhydine, qui renferme H^2O de moins que la tétraldine de M. Schiff (voy. t. XI, page 244), se forme suivant l'équation :

$$4CH^3,CH(AzH^2)(OH) = AzC^8H^{11} + 3AzH^3 + 4H^2O.$$

M. Ludimar Hermann a reconnu que l'aldéhydine n'est que faiblement toxique et qu'elle agit comme stupéfiant.

Rectification à une note précédente, par M. P. GRIESS (3).

L'auteur a fait connaître dans un de ses mémoires (4) un acide

$$C^8H^8Az^2O^3$$

qui, sous l'influence de la chaleur, se dédouble en produisant un nouvel acide; ce dernier renferme non $C^8H^6Az^2O^2$, mais $C^{15}H^{12}Az^2O^5$, et sa formation est accompagnée de la production d'urée :

$$2C^8H^8Az^2O^3 = C^{15}H^{12}Az^2O^5 + AzH^4CO.$$

Cette dernière formule indique à peu près la même quantité de carbone et d'hydrogène que la précédente, et c'est ce qui avait induit en erreur l'auteur, qui n'avait point fait de dosage d'azote. Le sel barytique de cet acide renferme $C^{15}H^{10}Ba^2Az^2O^5$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft in Berlin*, 1868, p. 189.

(2) Strecker a déjà donné ce nom à une autre base, voy. la note, t. XI, p. 244.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 650.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 64 (1869).

Ce nouvel acide est un homologue de l'acide azoxybenzoïque dont il se rapproche beaucoup par ses propriétés.

Sur quelques nouvelles combinaisons sulfinées, par M. L. GLUTZ (1).

L'iodure de phosphore, récemment préparé, traité par une solution chaude de sulfocyanate d'éthylène, produit une réaction énergique; par le refroidissement, on obtient de belles aiguilles d'un éclat adamantin, qui, recristallisées dans l'eau bouillante, fournissent des prismes volumineux. Ce composé, qui renferme $C^3H^6AzS^2I$, se forme sans doute d'après l'équation :

$$(C^2H^4SCAz)'SCAz + 2HI + 2H^2O = CO^2 + AzH^4I + \left.\begin{matrix}(C^2H^4SCAz)'\\ H^2\end{matrix}\right\}S^{IV}I.$$

Ce composé est soluble dans l'eau et l'alcool, d'où il cristallise très facilement. L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine n'en dissolvent que des traces.

L'ammoniaque le dissout facilement, et il commence immédiatement à se déposer de longues aiguilles brillantes, que l'auteur est en train d'étudier.

Recherches sur l'acide citrique, par M. H. KAEMMERER (2).

L'auteur s'est proposé d'étudier les citrates d'une manière un peu plus approfondie qu'ils ne l'ont été jusqu'ici, afin de les comparer aux sels de l'acide qu'il a obtenu par l'action du sodium sur l'acide citrique, et qu'il fera connaître ultérieurement.

Citrate trisodique. Ce sel cristallise soit en cristaux volumineux, soit en aiguilles soyeuses groupées concentriquement et formant une masse molle; dans ces deux cas, il a la même composition :

$$2C^6H^5O^7Na^3 + 11H^2O \text{ (3)},$$

il paraît y avoir là un cas de dimorphisme comme pour le citrate diammonique décrit par M. Heldt.

Citrate calcique. Ce sel, obtenu directement, ou par double décomposition avec le sel précédent, ne paraît pas être cristallin; chauffé long-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 92.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 294. Décembre 1868.

(3) $C = 12$; $O = 16$, $Ba = 136$, etc.

temps au bain-marie avec beaucoup d'eau, il se transforme en aiguilles microscopiques qui ont la même composition que le sel amorphe :

$$(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O.$$

Citrate barytique. Le citrate amorphe $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 7H^2O$ devient cristallin dans les mêmes circonstances que le précédent ; il forme alors des amas concentriques de petites aiguilles qui ne renferment plus que $5H^2O$; celles-ci, par une action prolongée de l'eau bouillante, perdent encore de l'eau et se transforment en petits prismes clinorhombiques que l'on peut obtenir plus volumineux en les chauffant à 120° dans des tubes scellés, avec de l'eau. Ces prismes renferment

$$(C^6H^5O^7)^4Ba^6 + 7H^2O.$$

Ce sel est insoluble, ne perd pas d'eau à 100° et ne se décompose qu'à 280° en se transformant en aconitate. La forme caractéristique de ce sel et son insolubilité permettent de reconnaître facilement l'acide citrique. Ce sel se rapproche beaucoup de celui décrit par Heldt et Berzelius et qui renferme, d'après ces auteurs,

$$(C^6H^5O^7)^4H^2Ba^5 + 7H^2O.$$

On l'obtient aisément en mélangeant de l'acide citrique et de l'acétate de baryum et faisant digérer le précipité avec de l'eau, au bain-marie ; ou bien, en dissolvant dans l'acide acétique le citrate tribarytique et évaporant la solution au bain-marie ; il reste de petits prismes clinorhombiques.

Citrate strontique. Le citrate trimétallique obtenu par précipitation à froid est amorphe ; formé à chaud, il apparaît sous le microscope en aiguilles confuses ou en amas d'apparence amorphe qu'on n'a pu transformer dans aucune circonstance en cristaux distincts.

Ce sel renferme

$$(C^6H^5O^7)^2Sr^3 + 5H^2O.$$

Lorsqu'on chauffe de l'acide citrique avec de l'acétate de strontium et de l'eau, dans le rapport de

$$Sr(C^2H^3O^2)^2 \text{ ou de } 2Sr(C^2H^3O^2)^2 \text{ à } C^6H^8O^7,$$

on obtient un précipité amorphe, qui se transforme peu à peu en tables clinorhombiques qui renferment

$$2(C^6H^4O^7)Sr^2 + (C^6H^5O^7)^2Sr^3 + 11H^2O = (C^6H^4O^7)^4Sr^7H^2 + 11H^2O ;$$

quant au sel dissous dans l'acide acétique, il se sépare, par l'évaporation, à l'état amorphe, et présente la même composition, mais avec $5H^2O$.

L'existence de ce sel paraît montrer qu'il existe des citrates tétramétalliques, car on ne peut guère admettre l'existence de sels basiques du strontium.

Citrate de cuivre. On n'a encore décrit que le citrate tétramétallique, obtenu par l'ébullition de l'acide citrique et de l'acétate de cuivre.

Si l'on mélange des solutions de sulfate de cuivre et de citrate neutre de sodium, dans le rapport de leurs poids moléculaires, on n'obtient pas de précipité; mais si l'on emploie deux fois plus de sulfate de cuivre, on obtient le précipité de citrate tétracuivrique que l'auteur regarde comme un sel normal dont 4H sont remplacés par Cu^2, et non comme un sel basique; il le représente par la formule

$$2(C^6H^4O^7)Cu^2 + 5H^2O.$$

Citrate de plomb. Berzelius a décrit un sel obtenu par double décomposition entre l'acétate de plomb et le citrate de sodium; l'auteur confirme à cet égard les faits signalés par Berzelius, notamment le dédoublement de ce sel en sel basique et sel acide, sous l'influence de l'eau. Lorsqu'on mélange à froid de l'acide citrique (1 molécule) avec de l'acétate de plomb (1 1/2 moléc.) on obtient un précipité amorphe; celui-ci devient cristallin lorsqu'on le chauffe avec de l'eau au bain-marie et forme alors des prismes clinorhombiques indécomposables par l'eau. Ces cristaux renferment

$$(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + 3H^2O.$$

Citrate de zinc. $Zn^3(C^6H^5O^7)^2 + 2H^2O$. Ce sel, déjà décrit par Heldt, est cristallin et s'obtient directement ou par double décomposition. Il paraît se former un sel plus basique, ressemblant au sulfure de zinc, lorsqu'on chauffe de l'acétate de zinc avec de l'acide citrique.

Citrate de cadmium. Le sel trimétallique est peu soluble dans l'eau froide; il se précipite à l'état amorphe et fond alors, si les liqueurs sont bouillantes; mais peu à peu, au bain-marie, il devient cristallin et infusible, et renferme

$$2(C^6H^5O^7)^2Cd^3 + H^2O.$$

Le précipité formé à froid devient également cristallin, mais plus lentement; il forme alors des prismes rhomboïdaux qui contiennent $10H^2O$ et qui, séchés à 150° ont la composition précédente. Les eaux mères de ces cristaux fournissent un mélange d'aiguilles et de prismes clinorhombiques ayant la forme du sel barytique

$$(C^6H^5O^7)^4Ba^6 + 7H^2O,$$

mais dont la séparation n'a pu être effectuée.

Citrate de magnésium. Il existe deux citrates trimagnésiques, différant par leur forme et leur eau de cristallisation. Heldt, qui l'a préparé par le carbonate de magnésie et l'acide citrique (probablement à froid), a trouvé pour sa composition

$$(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14H^2O;$$

à 150°, il perd $13H^2O$; Wittstein et Delabarre l'ont obtenu avec $11H^2O$. L'auteur, en le préparant par le carbonate de magnésie, à l'ébullition, a obtenu une masse saline

$$(C^6H^4O^7)^3Mg^5H^2 + 8H^2O.$$

Si l'on chauffe à 120° des solutions concentrées de sulfate de magnésie (2 moléc.) et de citrate trisodique (1 moléc.), le mélange devient acide; mais l'auteur n'a pas pu isoler le sel formé dans cette circonstance.

Si l'on évapore à sec et si l'on épuise par l'eau froide, les eaux de lavage sont neutres, et le sel magnésique insoluble n'est pas du citrate tétramétallique, mais une nouvelle combinaison du citrate trimétallique, cristallisé en prismes hexagones pyramidés. Le même sel s'obtient par l'ébullition de solutions alcooliques d'acétate de magnésium et d'acide citrique en excès. Ce sel renferme

$$(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 9H^2O.$$

Ce sel, repris par l'eau bouillante et évaporé au bain-marie, fournit des prismes aigus qui renferment

$$(C^6H^5O^7)^2 2Mg^3 + 11H^2O,$$

c'est-à-dire la moitié de l'eau contenue dans le sel décrit par Wittstein et Dalabarre.

Citrate de manganèse. Lorsqu'on chauffe des solutions de citrate de sodium et de sulfate de manganèse, à équivalents égaux, on obtient pour une certaine concentration un précipité cristallin blanc, jaunâtre quand il est sec, et constituant un sel dimétallique.

On obtient le même sel

$$(C^6H^4O^7)2MnH^2 + H^2O$$

en traitant à chaud l'acétate de manganèse par l'acide citrique.

Si l'on emploie 1 1/2 molécule d'acétate de manganèse pour 1 d'acide citrique, on obtient une poudre cristalline formée de petits prismes rhomboïdaux qui constituent le sel trimanganique

$$(C^6H^4O^7)^2Mn^3H^2 + 9H^2O.$$

Chauffé à 130°, il perd son eau de cristallisation, en même temps qu'une molécule d'eau de constitution, et il se transforme immédiatement en aconitate; si l'on continue à chauffer à 150°, ce dernier se décompose avec déflagration. Cette transformation du citrate de manganèse en aconitate, à 130°, serait peut-être très-avantageuse pour la préparation de l'acide aconitique.

Les eaux mères qui ont fourni le citrate trimanganique renferment encore du manganèse à l'état d'un sel précipitable par l'alcool, fusible à chaud en une masse poisseuse qui devient peu à peu cristalline; ce sel, qui se forme aussi par dissolution du carbonate de manganèse dans l'acide citrique, en tables clinorhombiques, microscopiques, a pour composition

$$Mn^5H^2(C^6H^4O^7)^3 + 15H^2O.$$

Il correspond à l'un des citrates de magnésium, sauf pour l'eau de cristallisation. L'eau transforme ce sel, au bain-marie, en autres cristaux microscopiques qui renferment

$$Mn^7H^2(C^6H^4O^7)^4 + 18H^2O,$$

correspondant à l'un des citrates de strontium.

Citrate d'argent. Ce sel, contrairement à ce qui est admis, se décompose par l'ébullition avec l'eau, surtout si on l'a dissous dans l'ammoniaque; dans ce cas il se forme de l'argent métallique, une petite quantité d'un sel ammoniacal (?) et des produits gazeux.

L'auteur termine par des considérations sur la constitution de l'acide citrique, qu'il envisage comme tétratomique et qu'il représente par

```
        O — H
        |
H — C — O — C — O — H
        |
H — C — O — C — O — H
        |
H — C — O — C — O — H
        |
        H
```

Dans cette formule, on remarque 3 atomes d'hydrogène unis au carbonyle et 1 atome d'hydrogène uni à de l'oxygène; les 3 premiers sont facilement remplacés par un métal, le dernier au contraire l'est difficilement. Pour le surplus de ces considérations, nous renverrons le lecteur au mémoire original.

Sur le citraconate de calcium, par M. KAEMMERER (1).

Lassaigne a décrit ce sel comme formé par des aiguilles dendritiques

$$Ca(C^5H^4O^4) + 4H^2O,$$

tandis que les nouveaux traités de chimie le décrivent comme un sel amorphe. D'après l'auteur, le sel obtenu par l'acide libre et la chaux, et évaporation de la solution au bain-marie, reste à l'état amorphe; si on le redissout dans l'eau froide et qu'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux microscopiques, groupés en escaliers, ou en aiguilles nacrées. Ces cristaux renferment $5H^2O$ et sont efflorescents, et c'est probablement pour cela que Lassaigne ne lui a trouvé que $4H^2O$. Si la solution aqueuse est évaporée au bain-marie, le sel qui reste est amorphe.

Sur le caprylonitrile, le pélargonitrile et la caprylamide, par M. E. FELLETAR (2).

Caprylonitrile (cyanure d'heptyle) $C^8H^{15}Az$. Ce nitrile a été préparé par l'action de l'anhydride phosphorique sur le caprylate d'ammonium obtenu par l'acide caprylique de l'huile de coco, bouillant à 236-240°. Le caprylonitrile est un liquide incolore et transparent, d'une odeur aromatique rappelant celle de l'essence de cannelle, d'une saveur douceâtre et légèrement brûlante. Densité à 13°3 = 0,8201. Il bout à 191-196°, s'enflamme facilement et brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. Il est miscible à l'alcool et à l'éther.

Pélargonitrile (cyanure d'octyle) $C^9H^{17}Az$. De l'alcool caprylique de l'huile de ricin, bouillant à 178-180°, fut transformé en iodure, puis en cyanure. Ce dernier constitue un liquide incolore, aromatique, bouillant à 206°, d'une densité égale à 0,8187 à 14°. Il se décompose en partie par la distillation.

Caprylamide $C^8H^{15}O.H^2Az$. L'ammoniaque aqueuse concentrée n'agit pas à 100° sur le caprylate d'éthyle, liquide bouillant à 214°, d'une odeur d'ananas; mais, par un contact de plusieurs mois, il se forme de grandes lames cristallines qui sont de la caprylamide. Ce composé est inodore, inaltérable à l'air, soluble dans l'alcool et l'éther, fusible à 110° et bouillant sans décomposition au-dessus de 200°. La solution

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 325. Décembre 1868.

(2) *Wittstein's Vierteljahresschrift*, t. XVIII, p. 351. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 665.

éthérée se prend en masse lorsqu'on y dirige un courant d'acide chlorhydrique; un excès de ce gaz liquéfie de nouveau le produit et, après l'évaporation de l'éther, on obtient des cristaux de chlorhydrate de caprylamide.

Le chlorure d'antimoine agit énergiquement sur la caprylamide, mais si l'on empêche le mélange de s'échauffer, il y a simplement combinaison, et après quelques jours, le mélange fournit des prismes carrés volumineux.

Sur l'huile essentielle des fruits d'heracleum spondylium, par M. Th. ZINCKE (1).

Cette huile s'obtient par la distillation des fruits avec l'eau (30 kilogr. de fruits en ont fourni 120 gr.). Elle est formée principalement d'acétate d'octyle $C^8H^{17},C^2H^3O^2$, qu'on purifie par distillation fractionnée en recueillant ce qui passe à 200-212°.

L'acétate d'octyle est un liquide incolore, mobile, d'une odeur de pomme et d'une saveur épicée brûlante. Il bout à 206-208°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Densité à 16° $=$ 0,8717. La potasse alcoolique le transforme en alcool octylique $C^8H^{18}O$ et acétate de potasse. L'alcool ainsi obtenu est à peu près insoluble dans l'eau; il bout à 190-192°, possède une odeur aromatique et une saveur d'abord douceâtre, puis brûlante. Sa densité à 16° $=$ 0,83.

L'iodure d'octyle préparé par cet alcool est un liquide d'une densité de 1,338 à 16° : il bout à 220-222° en se décomposant en partie; peu soluble dans l'alcool faible, il se dissout assez bien dans l'alcool absolu.

Cet alcool octylique est différent de celui obtenu par l'huile de ricin et qui, d'après M. Schorlemmer, est un alcool secondaire, le méthylhexylcarbinol; il est différent aussi de l'hydrate de caprylène de M. de Clermont et du propyldiéthylcarbinol de M. Butlerow. Il constitue évidemment un alcool primaire, probablement l'alcool normal, car il fournit par oxydation un acide gras $C^8H^{16}O^2$ et l'éther octylique de cet acide, à l'état d'une huile incolore bouillant à 297-299°, et d'une densité égale à 0,8625 à 16°.

L'acide ainsi obtenu est huileux, incolore, d'une odeur et d'une saveur désagréables; il bout vers 230-240° et se concrète à $+$ 12° en une masse blanche semblable au blanc de baleine, fusible à 16 ou 17°; peu soluble dans l'eau, il se sépare de sa solution en lamelles minces. Son

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 55.

sel de baryum $(C^8H^{15}O^2)^2Ba$ est anhydre et cristallise par l'évaporation ou par le refroidissement de sa solution aqueuse concentrée, en aiguilles aplaties concentriques nacrées.

Le sel de calcium $(C^8H^{15}O^2)^2Ca + H^2O$ ressemble au précédent, mais est moins soluble. Le sel d'argent $C^8H^{15}O^2,Ag$ est un précipité caillebotté un peu soluble dans l'eau bouillante.

Cet acide paraît identique avec l'acide caprylique, mais l'auteur ne se prononce pas définitivement.

L'huile essentielle d'héracleum renferme encore une petite quantité d'un autre éther et probablement d'un troisième corps. Les fruits eux-mêmes renferment encore des acides gras.

Nouveau mode de formation de la sulfobenzide, par M. C. KNAPP (1).

L'acide chlorosulfurique SO^2,HO,Cl réagit énergiquement sur la benzine; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le mélange brunit; on termine la réaction en chauffant, puis on verse le mélange dans de l'eau froide. Il se sépare ainsi un corps cristallin jaunâtre qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et qui est de la sulfobenzide. Il se dépose en outre un produit oléagineux qui paraît être du chlorure benzolsulfurique. Il se forme de plus un peu d'acide benzolsulfurique.

Sur la sulfobenzide et la bichlorosulfobenzide, par MM. R. OTTO et A. GRUBER (2).

M. Otto a cherché vainement à préparer le composé

$$\left.\begin{matrix} Cl^2C^6H^5SO^2 \\ Cl^2 \quad C^6H^5 \end{matrix}\right\}$$

obtenu par addition directe du chlore à la sulfobenzide, par M. Gericke (3); à la lumière diffuse, le chlore agit comme le chlorure de phosphore et il se forme du chlorobenzol et du chlorure phényle-sulfureux; à la lumière directe du soleil, la sulfobenzide se dédouble en chlorure de sulfuryle et dérivés chlorés de la benzine. Les auteurs ont repris cette étude, en faisant varier les circonstances. A froid, à la lumière diffuse, le chlore sec ou humide est sans action sur la sulfobenzide.

A 120-130°, à la lumière diffuse, le chlore agit comme il a été dit

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 41.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. iv, p. 630.
(3) *Anna de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 116.

plus haut; il en est de même si l'on opère à une température supérieure au point d'ébullition de la sulfobenzide. Enfin, sous l'influence des rayons directs du soleil, il y a formation de SO^2Cl^2 et de dérivés chlorés de la benzine. Quant au composé $C^{12}H^{10}SO^2Cl^4$, il ne se forme dans aucune de ces circonstances.

Si l'on fait agir le chlore sur la sulfobenzide dissoute dans le sulfure de carbone pur ou en présence d'iode, il n'y a pas d'action; mais si l'on traite par le chlore un mélange de sulfobenzide sèche et d'iode chauffé à 100°, il se forme un composé qui renferme $C^{12}H^8Cl^2SO^2$. On prolonge l'action du chlore jusqu'à ce que la sulfobenzide ne se solidifie plus par le refroidissement; il faut avoir soin aussi de renouveler l'iode qui est entraîné à l'état de chlorure d'iode. On chasse finalement l'excès d'iode, on lave les produits avec de l'eau chaude rendue légèrement alcaline par de la soude, on dissout ensuite dans l'éther et l'on distille la solution éthérée. La bichlorosulfobenzide ainsi obtenue est un liquide sirupeux, presque incolore, transparent, plus dense que l'eau, dans laquelle elle est insoluble; elle se dissout dans l'éther et la benzine, moins bien dans l'alcool absolu. Son odeur rappelle à la fois celles du camphre et de la benzine chlorée. Elle bout sans décomposition au-dessus de 300°. La potasse alcoolique bouillante est sans action sur elle; l'amalgame de sodium, qui ne l'attaque pas en solution dans la benzine, l'attaque facilement en solution alcoolique.

Cette bichlorosulfobenzide n'est pas identique avec celle obtenue par l'action de l'anhydride sulfurique sur la benzine monochlorée (1). Cette dernière, qui est cristallisable et fusible à 140-141°, a pour composition :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4ClSO^2 \\ C^6H^4Cl \end{matrix}\right\}$$

tandis que celle obtenue directement renferme :

$$\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ C^6H^3Cl^2. \end{matrix}$$

Sur les toluènes heptachlorés, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (2).

La théorie n'indique que deux toluènes heptachlorés :

$$C^6HCl^4,CCl^3 \text{ et } C^6Cl^5,CHCl^2.$$

Les expériences des auteurs faites dans le but d'arriver au toluène

(1) *Bullet. de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 498.

(2) *Zeitschrift für Chemie* nouv. sér., t. V, p. 75.

perchloré C^7Cl^8 ont toujours conduit à un troisième toluène heptachloré, très-différent des deux précédents, et qui représente le produit final de substitution de tous les dérivés du toluène.

1° *Trichlorure benzylique tétrachloré* (vierfachgechlortes benzotrichlorid) C^6HCl^4,CCl^3. On l'obtient par l'action du chlore sur le tétrachlorotoluol bouillant, mélangé de produits de substitution inférieurs don on le sépare par distillation fractionnée. La portion distillant entre 310 et 320° se concrète après quelque temps ; on la débarrasse, par expression dans du papier, des produits liquides, puis on la purifie par cristallisation dans l'alcool. Déposé rapidement, ce chlorure forme de courtes aiguilles brillantes ; déposé lentement, il est en lamelles. Chauffé à 270° avec de l'eau, il se dédouble en acide chlorhydrique et *acide paratétrachlorobenzoïque* :

$$C^6HCl^4,CCl^3 + 2H^2O = C^6HCl^4,CO^2H + 3HCl.$$

2° *Chlorure de benzylal pentachloré* $C^6Cl^5,CHCl^2$. Lamelles plates, longues ou triangulaires, d'un blanc éclatant. Fusible à 109-110°, bouillant sans décomposition à 303-305°. L'eau ne le décompose pas.

Il s'obtient par l'action du chlore en présence de l'iode, puis par l'action du perchlorure d'antimoine sur le chlorure $C^6H^5,CHCl^2$; on lave à l'acide chlorhydrique, on distille et on reprend le produit distillé, après séparation de $SbCl^5$ par de l'alcool qui dissout le chlorure pentachloré, tandis qu'il reste une portion insoluble qui est le toluène heptachloré.

3° *Heptachlorotoluol* C^7HCl^7. Les auteurs ne se prononcent pas sur la constitution de ce corps (1). Il se forme directement par l'action de $SbCl^5$ sur les dérivés C^6Cl^5,CH^2Cl et $C^6H^2Cl^3,CCl^3$, puis, comme on l'a vu, en même temps que le composé $C^6Cl^5,CHCl^2$. Il constitue des aiguilles blanches brillantes, fusibles à 221°, bouillant sans décomposition à 310° ; n'est pas modifié à chaud par l'action de l'eau, du brome, du perchlorure d'antimoine. Il est insoluble dans l'alcool, soluble dans la benzine.

Chose remarquable, les autres dérivés heptachlorés se transforment facilement en heptachlorotoluol ; cette transformation est complète par l'action de $SbCl^5$ à 300°, dans des tubes scellés.

(1) Dans une note postérieure (*Zeitschrift für Chemie*, v, 183) les auteurs font voir que, dans le dernier terme de chloruration, la molécule du toluène est décomposée et que le produit final n'est autre que la benzine perchlorée, identique avec celle obtenue directement par la benzine. Le xylène éprouve une décomposition semblable, il donne aussi finalement de la benzine perchlorée. Réd.

Les auteurs terminent en classant dans un tableau tous les dérivés chlorés du toluène, et en proposant pour eux la nomenclature suivante : ils nomment *toluols chlorés* (chlortoluole) ceux qui renferment le chlore dans le groupe phényle, et *chlorures de toluol* (toluol-chlorids) ceux qui renferment du chlore dans le méthyle. Ainsi, $C^6H^3Cl^2,CHCl^2$ est le *chlorure de bichlorotoluol ;* C^6H^4Cl,CCl^3, le *trichlorure de chlorotoluol*, etc.

Sur quelques dérivés du thymol, par **MM. A. ENGELHARDT et LATSCHINOFF** (1).

Méthylthymol $C^{10}H^{13}O(CH^3)$. S'obtient par l'ébullition d'un excès d'iodure de méthyle avec un mélange à équivalents égaux de thymol et de potasse, en solution alcoolique ; par l'addition d'eau, le méthylthymol se précipite. Rectifié, il constitue un liquide huileux, bouillant à 205°, d'une odeur aromatique et d'une saveur brûlante. Densité à 18° = 0,941.

Les auteurs ont de même préparé l'éthylthymol, déjà décrit par M. Jungfleisch (2).

Amylthymol $C^{10}H^{13}O(C^5H^{11})$. Liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, bouillant à 238-243°, en se décomposant en partie.

Cumolthymol $(C^{10}H^{13}O)^2,C^{10}H^{12}$. Se produit par l'action de la chaleur sur un mélange de 2 mol. de thymol, de 2 mol. de potasse et de 1 mol. de chlorocumol $C^{10}H^{12}Cl^2$ en solution alcoolique. Il se sépare par l'addition d'eau à l'état d'un liquide se concrétant bientôt en une masse cristallisée formée de tables rhombiques, et fusible à 157°.

Le chloroforme $CHCl^3$, chauffé avec du thymol et de la potasse, fournit une huile brune ; le trichlorobenzol fournit de même un liquide qui, traité par H^2SO^4, donne de l'acide benzoïque et de l'acide α-thymolsulfurique.

Benzoylthymol $C^{10}H^{13}O,C^7H^5O$. Liquide distillable sans décomposition et se concrétant à la longue en une masse cristalline. Il se forme par l'action du chlorure de benzoyle sur le thymol. Soluble dans l'éther, fusible à la chaleur de la main.

Phosphate de thymol $(C^{10}H^{13}O)^3PO$. Se forme par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le thymol ; on dissout dans l'éther le produit de la réaction, traité par la potasse ; on distille l'éther, on déshydrate par le chlorure de calcium et on chauffe jusqu'à 200° ; on

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 43.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 17.

obtient ainsi une huile brune qui se concrète en une masse cristalline insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallisant dans l'alcool en gros prismes transparents, d'un aspect gras, ou, dans l'éther, en aiguilles aplaties. Il fond à 59°.

Acides sulfothymiques ou *thymolsulfuriques*. Les auteurs ont étudié le produit de l'action de l'acide sulfurique sur le thymol, que M. Lallemand (1) a décrit sous le nom d'acide sulfothymique; ils ont trouvé que ce produit renferme trois acides isomériques, α-, β- et γ-sulfothymique, et un acide thymol-disulfurique.

L'acide *α-thymolsulfurique* est le principal produit de la réaction à froid; on l'obtient exempt des acides β et γ par l'action de la chlorhydrine sulfurique SO^3HCl sur le thymol. On abandonne à 50° un mélange de 60gr de thymol et de 40gr d'acide sulfurique; quand le mélange s'est solidifié, on dissout le produit dans de l'eau, on agite la solution filtrée avec de l'éther, puis on la neutralise par du carbonate de baryum. L'α-thymolsulfate barytique se dépose en beaux cristaux par l'évaporation. Les dernières eaux-mères de ces cristaux fournissent des lamelles peu solubles qui sont du β-thymolsulfate barytique; ces eaux-mères, transformées en sels potassiques, fournissent des lamelles peu solubles de β-thymolsulfate potassique. Les eaux-mères de la première cristallisation du sel potassique, étant évaporées à sec et le résidu redissous dans de l'alcool bouillant, donnent par le refroidissement des aiguilles de thymol-disulfate de potassium peu soluble dans l'alcool, et enfin des tables rhomboïdales d'α-thymolsulfate potassique très-soluble.

Les *α-thymolsulfates* sont colorés en violet par le chlorure ferrique.

α-thymolsulfate de potassium $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + 2\,^1/_2\,H^2O$. Cristallise d'une solution aqueuse très-concentrée en tables rhombiques transparentes, ou en prismes volumineux efflorescents.

Sel barytique $C^{10}H^{12}(BaSO^3)OH + 2H^2O$. Cristallise de sa solution aqueuse bouillante en prismes aplatis et transparents, décomposables à 100°.

Sel de plomb. Très-soluble et cristallisant en aiguilles réunies en étoiles et renfermant $2H^2O$; il est aussi soluble dans l'alcool bouillant.

Sel de cuivre. Se dépose de l'alcool en croûtes cristallines confuses.

L'*acide β-thymolsulfurique* est caractérisé par le peu de solubilité de son sel potassique, qui cristallise par le refroidissement de la solution

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. XLIX, p. 150.

aqueuse bouillante en fines lamelles renfermant H^2O et se décomposant à 15°. Le chlorure ferrique le colore en violet.

Acide γ-thymolsulfurique. Il se forme par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le thymol, à la température du bain-marie. Le produit, dissous dans l'eau et neutralisé par du carbonate de baryte, fournit des cristaux de *γ-thymolsulfate de baryum*, se distinguant du sel α par une plus grande solubilité et en ce qu'il ne se décompose pas à 100°. Dans la même réaction il se forme de l'acide thymoldisulfurique qu'on sépare du précédent en les transformant en sels de potassium, qu'on dissout dans l'alcool bouillant; celui-ci dépose par le refroidissement des aiguilles très-peu solubles de thymoldisulfate, et les eaux-mères fournissent par la concentration une masse grenue qui est le γ-thymolsulfate de potassium.

Le *sel barytique* cristallise en aiguilles réunies en faisceaux, renfermant $1^1/_2 H^2O$, et ne se décomposant pas au-dessous de 120°.

Le *sel potassique* $C^{10}H^{12}(KSO^3)OH + H^2O$ est très-soluble dans l'eau et l'alcool; il ne se décompose pas à 135°.

Le *thymoldisulfate de potassium* $C^{10}H^{11}(KSO^3)^2OH + 1\,^1/_2\,H^2O$ est très-soluble dans l'eau, peu dans l'alcool froid; la solution alcoolique bouillante le dépose en fines aiguilles se transformant à l'air en une poudre blanche.

M. Lallemand, en étudiant l'action de l'acide sulfurique sur le thymol à 240°, a observé un dégagement d'acide sulfureux et la production d'une masse visqueuse donnant un sel barytique gommeux très-soluble, $C^{10}H^{11}(BaSO^3)O$. D'après les auteurs, il se forme ainsi un acide très-soluble, dont le sel barytique est incristallisable et précipitable à l'état amorphe par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse.

Acide méthylthymolsulfurique $C^{10}H^{12}(HSO^3)O(CH^3)$. Il se forme par l'action de l'acide sulfurique sur le méthylthymol. Son *sel barytique* $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(CH^3) + 1\,^1/_2\,H^2O$, très-soluble dans l'eau, cristallise en petits mamelons.

L'*acide éthylthymolsulfurique* se forme de même; ses sels s'obtiennent aussi par l'action de l'iodure d'éthyle sur les thymolsulfates, en présence de la potasse. Le *sel potassique* α est très-peu soluble dans l'eau froide et cristallise par le refroidissement en lames minces, indécomposables à 140°. Le *sel barytique* α $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^2H^5) + 1\,^1/_2\,H^2O$ cristallise par refroidissement en belles lamelles peu solubles dans l'eau froide. Le *sel de plomb* forme un précipité cristallin blanc, soluble dans l'eau bouillante. Le sel de magnésium forme un précipité blanc soluble à l'ébullition et cristallisable par le refroidissement.

Le *γ-éthylthymolsulfate de potassium* est peu soluble dans l'eau froide et cristallise en aiguilles aplaties par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante. Le chlorure de baryum donne dans sa solution un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante et s'en séparant en tables hexagonales $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^2H^5)$. Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition, cristallise en belles aiguilles par le refroidissement. Tous ces sels sont très-semblables aux α-thymolsulfates.

Le *thymoldisulfate* de potassium, traité par l'iodure d'éthyle, ne donne pas de dérivé éthylé.

L'éthylthymol, traité à chaud par l'acide sulfurique, donne un acide soluble fournissant un sel barytique peu soluble (sel α); il se forme en outre un sel barytique soluble qui ne paraît pas isomérique avec le précédent.

Acide α-amylthymolsulfurique. Le sel de potassium se forme par l'action de l'iodure d'amyle sur une solution alcoolique de potasse et d'α-thymolsulfate de potassium. Ce sel, qui renferme

$$C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^5H^{11}),$$

est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise de sa solution bouillante en fines aiguilles. Le *sel de baryum* $C^{10}H^{12}(BaSO^3)O(C^5H^{11}) + 1\,^1/_2H^2O$, les sels de plomb et de magnésium, forment des précipités blancs, solubles dans l'eau bouillante et cristallisables par refroidissement. Le sel barytique se forme aussi en saturant par du carbonate de baryum le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'amylthymol; mais il se produit en outre un sel isomérique soluble, cristallisant mal.

Acide benzoylthymolsulfurique. On l'obtient à l'état de sel de potassium par l'action du chlorure de benzoyle sur le thymolsulfate de potassium, à la température de 125°. Le sel α

$$C^{10}H^{12}(KSO^3)O(C^7H^5O) + 2H^2O$$

est peu soluble à froid et cristallise de sa solution aqueuse bouillante en aiguilles aplaties brillantes. Le *sel barytique* α forme un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante; il renferme $2\,^1/_2\,H^2O$. Le *sel calcique* qui renferme $2H^2O$, le *sel de plomb* avec $2\,^1/_2\,H^2O$, forment de même des précipités solubles à chaud et cristallisant par refroidissement. Le *sel de magnésium* est très-peu soluble, même dans l'eau bouillante. Le *sel d'argent* cristallise par le refroidissement de sa solution en aiguilles brillantes.

En traitant le γ-thymolsulfate de potassium par le chlorure de benzoyle, on obtient le *γ-benzoylthymolsulfate de potassium*, peu so-

luble dans l'eau froide, cristallisant dans l'eau bouillante en aiguilles aplaties très-semblables au sel α; il renferme $3H^2O$.

Sur quelques dérivés de l'acide cinnamique (acétènylbenzine), par M. C. GLASER (1).

Dans un précédent mémoire (2), l'auteur a fait connaître l'*acide phénylpropiolique* $C^6H^5.C \equiv C - CO^2H$, différant de l'acide cinnamique par H^2 en moins, et a fait voir la possibilité d'obtenir par cet acide un hydrocarbure qui serait à l'acétylène ce que le styrol est à l'éthylène. Cet hydrocarbure est le *phénylacétylène* ou *acétènylbenzine* $C^6H^5.C \equiv CH$. On l'obtient en petite quantité par l'action de l'eau bouillante sur l'acide phénylpropiolique, mais on l'obtient en plus grande quantité en chauffant vers 200° le phénylpropiolate de baryum pulvérisé avec du sable :

$$(C^6H^5.C \equiv C.CO^2)^2Ba + H^2O = CO^3Ba + 2C^6H^5.C \equiv CH.$$

Il était à prévoir qu'on obtiendrait cet hydrocarbure à l'aide du styrol, comme on peut obtenir l'acétylène à l'aide de l'éthylène. En effet, le bibromure de styrolène $C^6H^5,HBrC - CBrH^2$ se transforme finalement en acétènylbenzine, par l'action de la potasse alcoolique, à 120°.

L'*acétènylbenzine*, préparé de l'une ou l'autre manière, est un liquide d'une odeur aromatique particulière, bouillant à 139-140°; sa densité de vapeur est égale à 3,70 (la formule C^8H^6 exige 3,53). Le brome s'y combine directement; l'acide azotique l'attaque en le résinifiant; l'acide sulfurique le détruit également.

Comme l'acétylène lui-même, l'acétènylbenzine forme des dérivés métalliques caractéristiques. La *combinaison cuivrique*

$$[C^6H^5,C^2]^2Cu + CuO$$

s'obtient en mélangeant une solution alcoolique d'acétènylbenzine avec une solution ammoniacale de chlorure cuivreux étendue d'alcool; c'est une poudre jaune. La *combinaison argentique*

$$2(C^6H^5,C^2Ag) + Ag^2O$$

s'obtient de même et forme une poudre gris clair, détonant par la chaleur et régénérant l'hydrocarbure par l'action de l'acide chlorhydrique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 111.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. X, p. 284 (1868).

Ces combinaisons se forment très-facilement, car l'acéténylbenzine, quoique presque insoluble dans l'eau, donne une solution qui produit les précipités métalliques précédents.

Cet hydrocarbure se forme aussi, suivant M. Berthelot, par l'action de la chaleur sur les hydrocarbures aromatiques; mais on n'a pu constater sa présence dans les hydrocarbures du goudron de houille.

Dans une note spéciale, que nous ne ferons que mentionner, l'auteur discute les formules qu'il a données des acides hydrocinnamique, cinamique et phénylpropiolique, et celles de M. Kolbe, ainsi que la production de l'acéténylbenzine de M. Friedel, par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure $C^6H^5 - CCl^2 - CH^3$ obtenu en traitant le méthylbenzoyle par le perchlorure de phosphore.

Sur le mercure-phényle et le mercure-tolyle, par MM. E. DREHER et R. OTTO (1).

Ces composés prennent naissance dans la même réaction que le mercure-naphtyle, c'est-à-dire par l'action de l'amalgame de sodium sur le composé monobromé correspondant :

$$2C^6H^5Br + Na^2Hg = 2NaBr + (C^6H^5)^2Hg.$$

Le *mercure-phényle* forme des aiguilles rhomboïdales très-brillantes, blanches, groupées autour d'un centre, fusibles à 120°, solubles dans la benzine, l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone, insolubles dans l'eau. L'acide azotique concentré le dissout en produisant une réaction très-vive, et l'eau précipite de la dissolution un composé cristallin jaune, probablement des dérivés nitrés de la benzine, tandis qu'il reste du nitrate mercurique en solution. Par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, il abandonne le mercure à l'état de bichlorure. L'acide acétique cristallisable le dissout à chaud en produisant sans doute le composé phénylé correspondant à l'acétyle-mercuroxynaphtyle. Soumis à la distillation sèche, le mercure-phényle fournit un produit cristallin, et le résidu chauffé plus fort se décompose subitement avec incandescence.

Les auteurs veulent tenter de substituer deux fois le groupe HO au mercure de ces composés pour arriver d'une manière simple de la benzine au phénol. Si l'on pouvait remplacer Hg par O on obtiendrait l'éther phénique encore inconnu.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 685.

Le *mercure-tolyle* (1),

$$(C^7H^7)^2Hg = \begin{matrix} C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ Hg \end{matrix} \\ C^6H^4 < CH^3 \end{matrix}.$$

cristallise dans la benzine bouillante en tables minces hexagonales, rhomboédriques, blanches et irisées, fusibles à 223-225°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme. Il se comporte avec les acides comme le mercure-phényle.

Ce composé, obtenu avec le toluène monobromé C^6H^4,CH^3Br, ne se forme pas avec le toluène chloré. Les auteurs se proposent de préparer le mercure-benzyle isomérique avec le précédent :

$$\begin{matrix} C^6H^4 < \begin{matrix} H \\ CH^2 \end{matrix} \\ C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2 \\ H \end{matrix} \end{matrix} > Hg,$$

en faisant agir l'amalgame de sodium sur le bromure de benzyle,

$$C^6H^4,H,CH^2Br.$$

Notice préalable sur les homologues de la naphtaline, par MM. R. FITTIG et J. REMSEN (2).

La méthode de M. Fittig pour préparer les homologues de la benzine réussit également avec la naphtaline, dont les homologues ne sont point encore connus. Quand on fait réagir du sodium sur un mélange de monobromonaphtaline et de bromure d'éthyle, en présence de l'éther, il s'établit une réaction, moins vive que dans la préparation de l'éthylbenzine, qu'on modère en entourant le vase d'eau froide ; la réaction terminée, on distille l'éther au bain-marie, puis l'on élève la température et l'on recueille un liquide jaunâtre qui se sépare facilement, par distillations fractionnées, en naphtaline et en un liquide bouillant à 251° et présentant la composition de l'*éthylnaphtaline*

$$C^{12}H^{12} = C^{10}H^7.C^2H^5,$$

d'une odeur faible et d'une densité à peu près égale à celle de l'eau. Les auteurs poursuivent l'étude de ce dérivé et des autres homologues de la naphtaline.

(1) Voyez la note (2), parge 87.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 37.

Note sur le même sujet, par M. Th. STACEWICZ (1).

Si l'on considère l'action de la chaleur sur les sulfosels aromatiques et sur les acides gras, on est conduit à penser qu'il doit se former de la méthylnaphtaline par la distillation d'un mélange d'un naphtylsulfite, d'acétate de calcium et de chaux :

$$Ca(C^2H^3O^2)^2 + Pb(C^{10}H^7SO^3)^2 + 2CaO = 2C^{10}H^7(CH^3) + PbSO^3 + CaSO^3 + 2CaCO^3.$$

Lorsqu'on distille un semblable mélange, il passe de la naphtaline et un liquide jaune-rouge se concrétant bientôt. Le produit distillé fut dissous dans l'alcool et sa solution concentrée additionnée peu à peu d'eau. L'auteur a ainsi obtenu, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, des lamelles colorées, à odeur de térébenthine, peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'éther et l'essence de térébenthine. L'acide sulfurique colore ce composé en rouge, l'acide azotique le nitrifie. La densité est à peu près égale à 1 ; il fond à 69°. Il renferme $C = 92,28$; $H = 7,58$, tandis que la formule $C^{11}H^{10}$ exige $C = 93,0$ et $H = 7,0$. Du reste le rendement de ce corps est très-faible, et il n'est pas sûr qu'il représente la méthylnaphtaline ; ce pourrait être un isomère de la naphtaline ($C = 93,7$; $H = 7,3$).

Action de l'acide azoteux sur l'acide urique, par M. N. SOKOLOFF (2).

L'acide urique, traité par l'azotite de potasse, en présence d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique, se dissout entièrement ; la liqueur évaporée laisse un résidu dont une portion se dissout difficilement dans l'eau et présente beaucoup d'analogie avec l'alloxantine.

La partie soluble dans l'eau se colore en rouge par l'ammoniaque. On obtient des résultats plus nets en employant de l'acide azoteux gazeux (obtenu par l'action de 1 partie d'acide arsénieux sur 6 parties d'acide azotique de 1,3 de densité).

100gr d'acide urique, délayés dans 400gr d'eau, furent traités à 65° par de l'acide azoteux jusqu'à dissolution complète ; la masse mousse d'abord, dégage de l'acide carbonique et de l'azote, et l'on obtient une solution jaune pâle très-acide, qui, évaporée à la moitié de son volume, donne 20gr d'une poudre cristalline dont les eaux-mères, évaporées à

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 182.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 78.

sec, laissent un résidu presque entièrement soluble dans l'alcool et cristallisable. Dans une autre expérience, sur 200gr d'acide urique, on obtint 33gr de poudre insoluble, 60gr de cristaux déposés dans l'alcool et 15gr de matière insoluble dans l'alcool.

Enfin, une dernière expérience fut faite avec 100gr d'acide urique et 300gr d'eau, à 70°, jusqu'à ce qu'il ne restât plus que 2gr environ d'acide urique inattaqués; la liqueur filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique pour la décolorer, fut concentrée à la moitié de son volume, au bain-marie; il se sépara environ 3gr d'une matière floconneuse, et le reste, évaporé à sec, fut repris par l'eau bouillante, qui laissa 38gr d'un résidu peu soluble; la solution aqueuse filtrée fut évaporée à sec, et le résidu repris par l'alcool bouillant, à 60 centièmes, qui laissa 10gr de cristaux jaunes, constituant un acide faible décomposant les carbonates alcalins en donnant des solutions pourpres. Les cristaux solubles dans l'alcool sont de l'acide oxalique.

La portion peu soluble dans l'eau est un nouvel acide, l'*acide urinilique* $C^8H^7Az^7O^6$; il se dissout dans les alcalis caustiques ou carbonatés, et en est reprécipité par l'acide chlorhydrique. Il se dépose de sa solution aqueuse bouillante en prismes incolores, gros et courts. C'est un acide tribasique.

Le *sel potassique* $C^8H^5K^2Az^7O^6$ cristallise dans l'eau en gros prismes incolores, solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool. Le *sel barytique* $(C^8H^4Az^7O^6)^2Ba^3$ forme un précipité cristallin, anhydre, très-peu soluble dans l'eau bouillante; les *sels calcique* et *strontique* ressemblent au sel barytique. Le *sel d'argent* $C^8H^5Ag^2Az^7,O^6$ forme un précipité blanc, pulvérulent, brunissant par l'action de l'eau bouillante ou de la lumière. Le sel triargentique est gélatineux et noircit très-vite. Le *sel de cadmium* $(C^8H^5Az^7O^6)^2Cd^3 + 6H^2O$ est une poudre cristalline blanche.

L'acide urinilique se dissout à chaud, sans dégagement de gaz, dans l'acide azotique de 1,3 de densité; par le refroidissement, il se dépose des aiguilles aplaties, constituant un nouvel acide.

Dans l'action de l'acide azoteux sur l'acide urique, il se forme également de l'acide glycolique, seulement on ne peut isoler ce dernier qu'en saturant par du marbre la liqueur sur laquelle agit l'acide azoteux; sans cette précaution, l'acide glycolique fournit de l'acide oxalique, et la réaction finale principale peut se représenter par l'équation :

$$3C^5H^4Az^4O^3 + 3Az^2O^3 + HAzO^3 = C^8H^7Az^7O^6 + 2C^2H^2O^4 + 3CO^2 + 12Az + H^2O.$$

Note sur les hydrates de carbone solubles contenus dans les melons et les pastèques, par M. COMMAILLE (1).

On trouve dans ces fruits, quand on les prend à divers degrés de développement, tantôt des matières sucrées, capables de neutraliser une rotation gauche considérable, et qui n'ont cependant aucune des propriétés des corps signalés; tantôt des substances faiblement dextrogyres; tantôt une matière qui paraît identique à la lévuline.

Sur la chénopodine, par M. H. REINSCH (2).

On obtient cette substance en chauffant pendant un quart d'heure à 80° le suc exprimé du *chenopodium vulg.*, évaporant à 75°, à consistance d'extrait, et épuisant le résidu par de l'alcool bouillant à 85 centièmes. Par le refroidissement de la solution alcoolique, il s'en sépare beaucoup de salpêtre qu'on enlève; on distille ensuite l'alcool à moitié et l'on évapore le reste à 75°, à consistance sirupeuse; après quelques temps de repos, il se sépare de la chénopodine grenue et les eaux-mères en fournissent une nouvelle quantité lorsqu'on les additionne d'éther. La chénopodine, ainsi déposée, est purifiée par l'agitation avec de l'éther, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, puis par cristallisation dans l'alcool bouillant.

La chénopodine constitue une poudre grenue, blanche, matte, inaltérable à l'air, inodore et sans saveur; vue au microscope, elle se présente en aiguilles concentriques. Elles se dissout dans 3 ou 4 parties d'eau bouillante, d'où elle se dépose en grande partie par le refroidissement; la solution aqueuse abandonnée longtemps à elle-même s'altère et acquiert l'odeur de la gélatine putréfiée. Elle se dissout dans 77 grammes d'alcool bouillant, et beaucoup moins à froid. Les solutions sont neutres.

Chauffée à 200°, la chénopodine commence à se sublimer en flocons blancs; à 225° elle fond, bout et se sublime complétement, en répandant une odeur pénétrante désagréable. La soude la transforme en un acide particulier, avec dégagement d'ammoniaque.

La solution alcoolique, additionnée de brome, laisse déposer une poudre rouge, et la solution fournit des cristaux cubiques de bromhydrate de chénopodine. Son chlorhydrate cristallise également en cubes

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 358.

(2) *Wittstein's Vierteljahreschrift*, t. XVII, p. 374. — *Zeitschrift fur Chemie*, t. IV, p. 670.

et donne avec le chlorure de platine un précipité jaune clair. Le sulfate et l'azotate cristallisent en aiguilles rhomboïdales.

La formule de la chénopodine est $C^6H^{13}AzO^4$.

Sur la bile d'oie et l'acide chénotaurocholique, par M. R. OTTO (1).

On sait que l'acide chénotaurocholique peut se dédoubler en taurine et acide chénocholique :

$$C^{29}H^{49}AzSO^6 + H^2O = C^2H^7AzSO^3 + C^{27}H^{44}O^4.$$

Or, l'analyse du sel de sodium conduit pour cet acide à la formule

$$C^{29}H^{51}AzSO^7;$$

il faut donc, ou bien que ce sel renferme une molécule d'eau de cristallisation, ou bien que l'acide lui-même éprouve son dédoublement sans fixation d'eau, ce qui n'est pas probable. L'auteur a voulu éclaircir ce fait, et il a préparé l'acide chénotaurocholique et son sel de soude, en suivant les indications données par Marsson et par MM. Heintz et Wislicenus. Le sel de soude qu'il a obtenu avait bien la composition

$$C^{29}H^{50}NaAzSO^7$$

mais il n'était pas anhydre, car il perdait H^2O à 140°, ce qui montre que la formule de l'acide est bien $C^{29}H^{49}AzSO^6$ et que son dédoublement n'a lieu qu'avec fixation d'une molécule d'eau.

Le sel de sodium anhydre forme une poudre très-électrique, jaunâtre, irritant fortement les organes respiratoires. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par les acides organiques, mais les acides minéraux en séparent de l'acide chénotaurocholique. Ce dernier forme une masse amorphe, jaunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool.

L'auteur a également vérifié la composition de l'acide chénocholique $C^{27}H^{44}O^4$ et de son sel de baryum $(C^{27}H^{43}O^4)^2Ba$, qui se dépose en petits cristaux vitreux, lorsque l'on ajoute de l'éther à sa solution alcoolique.

L'auteur a aussi obtenu, mais en très-petite quantité, l'acide parachénotaurocholique signalé par MM. Heintz et Wislicenus, et qui se distingue par son insolubilité dans l'eau. Cet acide se forme aussi lorsqu'on abandonne pendant quelque temps une solution alcoolique ou éthérée d'acide taurochénocholique; l'auteur n'a pu en faire qu'une seule analyse, ce qui ne lui a pas permis d'en établir la composition; il a trouvé $C = 62,8$ p. $^0/_0$; $H = 9,5$; $Az = 2,1$; $S = 6,5$.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 633.

L'auteur, pas plus que MM. Heintz et Wislicenus, n'a pu établir d'une manière certaine l'existence d'un acide glycochénocholique, qui dans tous les cas ne peut exister qu'en très-petite quantité dans la bile d'oie. Voici, d'après l'auteur, la composition de cette bile :

		D'après Marsson.
Mucus	3,1	2,6
Graisse, cholestérine et matière colorante	0,3	0,4
Sels de la bile et sels minéraux	19,0	17,1
Eau	77,6	79,9
	100,00	100,0
Cendres	2,6	2,1

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Faits pour servir à l'analyse de l'urine, par M. NEUBAUER (1).

1° *Recherche de l'oxalurate d'ammonium.*—De l'urine fraîche fut filtrée lentement sur du noir animal et ce dernier, lavé à l'eau jusqu'à épuisement, fut traité par l'alcool bouillant jusqu'à ce que le liquide filtré passât incolore; l'alcool ayant été distillé, le résidu fut évaporé à consistance sirupeuse au bain-marie. Pendant cette évaporation, il se manifeste une très-forte odeur d'urine. Le résidu, repris par l'eau, laissa une masse grasse et visqueuse insoluble et la liqueur aqueuse fournit par l'évaporation un sirop qui abandonna peu à peu des cristaux d'oxalurate d'ammonium; la recherche et la séparation de ce sel sont beaucoup facilitées par la dialyse de la solution aqueuse de l'extrait alcoolique précédent.

Le rendement de l'oxalurate d'ammonium est très-faible et l'auteur a opéré sur 300 litres d'urine pour pouvoir isoler et caractériser ce sel, qui se présente sous le microscope en longues aiguilles pyramidées, réunies en faisceaux; l'addition d'une goutte d'acide azotique transforme cette cristallisation en un agrégat mamelonné de cristaux d'acide oxalurique.

Avec un excès d'acide azotique, l'acide oxalurique disparaît et donne, par un repos prolongé, des cristaux d'azotate d'urée. L'oxalurate d'ammonium n'est pas précipité par le chlorure de calcium ammoniacal; mais si l'on chauffe, il se sépare de l'oxalate de calcium.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 225 (1868, n° 2). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 30.

Une solution chlorhydrique d'oxalurate d'ammonium donne immédiatement, après avoir été bouillie, un précipité d'oxalate de calcium. L'azotate d'argent fournit peu à peu avec l'oxalurate d'ammonium un précipité cristallin qui ne donne pas de réduction par l'ébullition.

L'acétate de plomb donne un précipité cristallin. L'auteur pense que l'oxalurate d'ammonium se trouve tout formé dans l'urine.

2° *Formation des sédiments d'oxalates dans l'urine.* — Schunck pensait que l'oxalurate d'ammonium était l'origine de ces sédiments.

D'après l'auteur, au contraire, l'oxalate de calcium se trouve dissous dans l'urine à la faveur du phosphate acide de sodium, et ne se précipite que lorsque, par suite de la fermentation, cette acidité se trouve anéantie.

3° *Séparation de la xanthine, de la créatinine et de l'urée.*—Pour trouver ces principes, on précipite l'urine par de la baryte et de l'azotate de baryum, et l'on évapore la liqueur filtrée à consistance sirupeuse (au huitième ou au dixième); on ajoute alors un centième du poids de l'urine d'ammoniaque du commerce, et on précipite par l'azotate d'argent : le précipité renferme la xanthine, qu'on isole en dissolvant le précipité bien lavé dans aussi peu d'acide azotique que possible, chauffant jusqu'à coloration jaune et filtrant; il se sépare alors des lamelles jaunes d'azotate xanthoargentique; on lave ce dépôt avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, pour éliminer l'acide azotique : on le met en suspension dans l'eau, on l'acidule d'acide chlorhydrique et on le décompose par l'hydrogène sulfuré; on purifie enfin le chlorhydrate de xanthine de la manière ordinaire.

Les eaux mères d'où s'est déposé l'azotate xantho-ammonique renferment la créatinine et l'urée; on les fait bouillir pour chasser l'ammoniaque, on filtre et l'on évapore à consistance sirupeuse; on reprend le résidu par son volume d'alcool, on filtre et l'on ajoute une solution alcoolique concentrée de chlorure de zinc qui précipite la créatinine à l'état de chlorure double. Enfin, l'urée se trouve dans les eaux mères de ce dernier précipité en les additionnant de leur volume d'acide azotique de 1,2 de densité : après 24 heures, le nitrate d'urée se sépare et l'on peut en retirer l'urée par les procédés ordinaires.

Recherches relatives à l'action physiologique des iodures de méthylstrychnium et d'éthylstrychnium,

par MM. F. JOLYET et André CAHOURS (1).

Si l'on introduit, sous la peau d'une patte de grenouille, une pe-

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 904 (1868).

tite quantité d'iodure de méthyl- ou d'éthylstrychnium, la substance s'absorbe assez rapidement et manifeste ses effets qui consistent dans une paralysie graduelle et progressive du mouvement. L'animal exécute des sauts énergiques, mais il ne tarde pas à s'affaiblir, et après 15 à 20 minutes il est complétement paralysé. A ce moment l'excitabilité des nerfs moteurs est détruite, tandis que celle des muscles est parfaitement conservée. La circulation continue et les battements de cœur restent réguliers. Au bout de 24 à 48 heures la grenouille revient à l'état normal.

Cette intoxication diffère de l'empoisonnement par le curare en ce que la sensibilité est conservée et qu'il se manifeste des phénomènes d'excitation de la moelle épinière quelque temps après que les nerfs moteurs ont perdu leur excitabilité.

Les phénomènes d'excitation causés par les iodures de méthyl- et d'éthylstrychnium diffèrent, quant à l'intensité et à la durée, de ceux que cause la strychnine et l'iodure de strychnium; tandis que les convulsions dues à ce dernier se manifestent quelques minutes après l'empoisonnement et durent huit, dix jours et même plus, elles n'existent plus chez les animaux empoisonnés par les composés méthylés et éthylés, lorsqu'ils reprennent leurs mouvements, après 24 ou 36 heures de paralysie.

Les expériences faites sur des chiens n'ont pas permis de constater l'action sur les nerfs moteurs; mais on a observé les effets convulsifs, et constaté que ces phénomènes sont beaucoup plus longs à se manifester et beaucoup moins énergiques qu'avec l'iodure de strychnium.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur les produits de la combustion de la poudre sous différentes pressions, par M. FEDOROW (1).

L'analyse du résidu fourni par la décharge de la poudre à canon sous différentes pressions, c'est-à-dire avec des charges différentes dans un même espace, montre que cette pression a une grande influence sur la combustion de la poudre; voici le résultat des analyses de l'auteur :

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 12.

	Composition de 100 parties de résidu : Avec 0gr,75 de poudre.		Avec 1gr,5 de poudre.		Charge d'un canon (3 livres.)	
K^2SO^4	48,23	47,61	40,83	43,28	15,00	15,15
K^2CO^3	23,44	24,13	30,96	31,00	37,00	36,20
$K^2S^2O^3$	16,53	17,03	19,32	17,74	8,28	7,44
K^2S	0,97	0,54	2,49	1,67	38,18	39,55
$KAzO^3$	5,81	5,66	2,79	1,73	»	»
KCAzS	0,54	0,54	0,56	0,56	0,33	0,33
S	0,38	4,49 (S + C)	3,05 (S + C)	0,22	0,09	0,09
C	4,08			2,90	»	1,62
Sable, oxyde de cuivre	»	»	»	»	0,82	0,22
$(AzH^4)^2CO^3$	traces	traces	traces	traces	»	»

Les deux premières séries d'expériences furent faites avec un pistolet adapté à un tube de verre de 4 pieds de long; la dernière série, avec un canon de 9 en cuivre.

Quand on ralentit la combustion, comme par le mélange d'une matière grasse (stéarine), l'effet produit est le même que si la pression est augmentée. L'auteur résume ainsi ses résultats :

Dans la combustion de la poudre, il s'établit plusieurs réactions consécutives. D'abord, le soufre brûle et forme du sulfate de potasse; le surplus de l'oxygène du salpêtre brûle une partie du charbon et l'azote se dégage à l'état de liberté, tandis que le reste du charbon agit sur le sulfate de potasse en donnant du carbonate, de l'hyposulfite de potassium et de l'acide carbonique, ou de l'oxyde de carbone :

$$2KAzO^3 + S + C = K^2SO^4 + Az + CO^2$$

et

$$2K^2SO^4 + 2C = K^2S^2O^3 + K^2CO^3 + CO^2.$$

En brûlant dans des tubes ouverts, la poudre donne les deux réactions ci-dessus; mais lorsqu'elle brûle sous pression, une partie du charbon exerce une action plus réductrice :

$$2K^2S^2O^3 + 3C = 3CO^2 + 2K^2S + 2S,$$

et le soufre peut agir alors sur le carbonate de potasse formé, probablement suivant l'équation :

$$4K^2CO^3 + 4S = K^2SO^4 + 3K^2S + 4CO^2;$$

c'est aussi à cette action qu'est due la formation de sulfocyanate de potassium. L'auteur justifie ces considérations par le résultat de ses analyses.

Purification des huiles grasses, par M. de KEISER (1).

Ce procédé, applicable à toutes les huiles grasses, consiste à mélanger à l'huile de l'ammoniaque caustique, dans la proportion de 600 grammes pour 100 kilogrammes d'huile : les deux liquides sont intimement mélangés au moyen d'une agitation prolongée durant un quart d'heure environ.

Lorsque la masse est parfaitement homogène, on l'abandonne au repos dans un tonneau fermé ; trois jours après on décante l'huile et on la filtre.

Le liquide ammoniacal qui a entraîné toutes les impuretés et les acides gras libres sert avec avantage dans la fabrication des savons.

Argenture de la fonte, par M. BOETTGER (2).

La fonte à argenter doit être parfaitement décapée, immédiatement avant l'argenture, avec de l'acide nitrique (D = 1,2). On prépare le mélange suivant :

15 grammes de nitrate d'argent.
240 grammes d'eau.
30 grammes de potassium.

On étend le tout de trois fois son volume d'eau, additionnée de 15 grammes de sel marin, et on y plonge les objets à argenter, mis en communication avec deux ou trois éléments de force moyenne.

Ch. L.

Mastic résistant à la benzine, par M. HIRZEL (3).

L'auteur prépare ce mastic en mélangeant de la litharge finement pulvérisée, avec de la glycérine concentrée. Le mélange fait est étendu ou coulé sur les objets à protéger ; il durcit très-vite et résiste parfaitement à la benzine et aux huiles essentielles. Ch. L.

Sur l'amalgamation du fer, par M. REINSCH (4).

On sait que le fer, même parfaitement décapé, ne s'amalgame pas au contact du mercure et qu'il ne s'amalgame que très-imparfaitement dans une solution mercurique.

(1) *Génie industriel d'Armengaud*. Oct. 1868, p. 194.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxci, p. 250.
(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxci, p. 88.
(4) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. cxc, p. 425.

L'auteur réalise très-facilement l'amalgamation du fer de la manière suivante : le fer, convenablement décapé, est mis en contact avec une solution très-étendue de sulfate de cuivre, acidulée par l'acide chlorhydrique ; la couche de cuivre qui se dépose ainsi n'est pas adhérente ; on l'enlève à la brosse ou avec du papier, on lave à l'eau, puis on porte les objets à amalgamer dans une solution de bichlorure de mercure acidulée avec de l'acide chlorhydrique, ils se recouvrent ainsi d'une couche de mercure parfaitement adhérente.

Le procédé peut être utilisé avec succès pour protéger contre la rouille les objets de fer soumis à l'action des vapeurs acides ou de l'humidité ; l'auteur propose d'appliquer son procédé aux ustensiles de laboratoire, aux piles électriques (remplacement des fils de cuivre et des cylindres de zinc), aux fils de fer, aux ponts suspendus, etc. Après l'amalgamation, il est bon de recouvrir les objets d'une couche de peinture à l'huile ou de goudron de houille. CH. L.

Encre à copier, par M. BOETTGER (1).

On dissout 30 grammes d'extrait de campêche sec dans 250 grammes d'eau chaude additionnée de 0k007 de cristaux de soude.

Lorsque la dissolution est faite on y ajoute 30 grammes de glycérine (D = 1,25), 0gr8 de chromate neutre de potassium dissous dans un peu d'eau et 7 grammes de gomme arabique en poudre (dissoute dans aussi peu d'eau que possible).

Cette encre se conserve bien, ne noircit pas, n'attaque pas les plumes métalliques, et copie parfaitement sans l'aide des presses à copier. Elle ne copie pas avec la presse à copier ordinaire. CH. L.

Désinfection des eaux-de-vie, par M. ARTUS (2).

Le procédé de l'auteur amène la désinfection des eaux-de-vie, sans distillation et à froid. Il consiste à immerger dans le liquide du charbon de bois imprégné d'alumine pure : pour 160 litres d'eau-de-vie il emploie 2k,5 de son charbon préparé, renfermé dans un sac en paille, et le laisse en contact avec le liquide pendant 2 à 36 heures en agitant fréquemment : cette opération est renouvelée trois fois, puis on abandonne l'eau-de-vie pendant quatre semaines ; après ce laps de temps, elle est complétement désinfectée.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 175.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 175.

La préparation du charbon a lieu de la manière suivante : on prend du charbon de bois tendre et on le réduit en fragments de la grosseur d'une lentille; le poussier ayant été écarté au moyen d'un tamisage, on imprègne le charbon d'une dissolution d'alun (1^k de charbon, $0^k,100$ d'alun, 1 litre 1/2 d'eau) et on y ajoute ensuite peu à peu une dissolution de $0^k,100$ de carbonate de soude dans un 1/2 litre d'eau; on agite bien, on laisse déposer 12 heures, on tamise, on laisse sécher à l'air et finalement on calcine dans un creuset couvert. CH. L.

Mastic pour la fonte (1).

Ce mastic, très-convenable pour réparer les pièces de fonte ou de fer, fondues par la chaleur, est préparé en mélangeant de la limaille de fer avec une solution de silicate de sodium, de manière à en former une bouillie épaisse. On l'applique sur les pièces à réunir, auxquelles il adhère d'autant mieux que la température est ensuite plus élevée. CH. L.

Vernis noir pour le cuir et le caoutchouc, par M. BOETTGER (2).

On prépare un vernis d'un beau noir, très-convenable pour le cuir et le caoutchouc, en traitant 1 partie de poix noire et 2 parties d'asphalte naturel, les deux pulvérisées, par 4 parties de benzol de bonne qualité, et laissant digérer à une douce température. CH. L.

Sur le bleu de Berlin, par M. REINDEL (3).

L'auteur a précédemment montré que le précipité que l'on obtient en traitant le perchlorure de fer par le ferrocyanure de potassium doit être considéré comme $\left.\begin{matrix}Fe^2\\K\end{matrix}\right\}Cfy$ et qu'il se forme d'après la réaction

$$K^4Cfy + Fe^2Cl^3 = \left.\begin{matrix}K\\Fe^2\end{matrix}\right\}Cfy + 3KCl;$$

$\left.\begin{matrix}K\\Fe^2\end{matrix}\right\}Cfy,8HO$ constitue le bleu de Berlin soluble.

Le meilleur procédé de préparation de ce bleu de Berlin est le suivant : on dissout une partie de fer pur (fil d'archal) dans de l'eau régale, de manière à n'obtenir que du perchlorure de fer, puis on y

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 176.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 176.

(3) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXC, p. 396.

ajoute une solution aqueuse de 7,5 parties de ferrocyanure jaune, et un peu d'alcool. Le précipité est filtré, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau et séché à l'air; séché à 100°, il perd son eau et devient insoluble dans l'eau.

Le bleu de Berlin doit être lavé à l'eau pure parce que la chaux des eaux de puits l'altérerait. La solution, d'un très-beau bleu, se conserve indéfiniment, et sert avantageusement dans la peinture à l'aquarelle. — Une solution très-étendue de ce produit peut servir avantageusement comme réactif des bases solubles et des carbonates. CH. L.

Emploi de la dissolution ammoniacale de gomme laque, par M. PUSCHER (1).

L'auteur propose de remplacer la dissolution de gomme laque dans le borax, fréquemment employée comme hydrofuge, par une simple dissolution ammoniacale de gomme laque; cette solution perd son ammoniaque à l'air et la couche de gomme laque devenue adhérente résiste très-bien à l'eau. Il fait macérer pendant 12 heures, 3 parties de gomme laque blonde, 1 partie d'ammoniaque, 6 à 8 parties d'eau. On agite fréquemment, puis on chauffe jusqu'à dissolution.

On peut colorer ce vernis avec de l'ocre, de la terre de Sienne, du brun de Cassel, des extraits de bois, du vert d'aniline qu'il dissout très-aisément, du blanc de céruse, etc. Il faut éviter l'emploi des couleurs qui renferment du sulfate de chaux, car elles décomposent la solution de gomme laque.

Ces vernis colorés peuvent trouver beaucoup d'emploi dans la décoration comme dans la teinture d'une foule d'objets. CH. L.

Sel anglais, par M. ALLCHIN (2).

Cette préparation, très-employée dans la parfumerie, est fabriquée comme il suit : 600 grammes de carbonate d'ammoniaque du commerce, divisé en fragments de la grosseur d'une noisette, sont mélangés dans un vase fermé avec 300 grammes d'ammoniaque concentrée, et agités fréquemment pendant une semaine, puis abandonnés dans un endroit frais pendant un mois environ : il se produit ainsi un sel basique, parfaitement sec, qu'on pulvérise et qu'on parfume pour l'usage avec : 0k,014 d'essence de lavande et d'extrait de musc, 0k,006 d'huile de bergamotte, 0k003 d'essence de girofle, 10 gouttes d'huile

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 174.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 176.

de rose, 5 gouttes d'essence de cannelle, 0k,002 d'ammoniaque aussi concentrée que possible. CH. L.

Préparation du ferrocyanure de potassium, par M. SCHWARTZ (1).

Lorsqu'on fait passer un courant de sulfure de carbone et d'ammoniaque sur des copeaux de fer ou de cuivre chauffés au rouge, il se forme du sulfure métallique et il se dégage de l'hydrogène et du cyanure d'ammonium. On absorbe ce produit dans une bouillie faite de chaux et de sulfate de fer; puis on traite par l'acide chlorhydrique qui détermine la formation de bleu de Prusse. De là on passe aisément au prussiate. CH. L.

Préparation de la carbanilide, par M. SCHWARTZ (2).

Lorsqu'on chauffe au bain de sable un mélange de 3 parties d'aniline et de 2 parties de nitrate d'urée cristallisé, on observe une réaction assez violente accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque.

Par le refroidissement, on obtient deux couches cristallines superposées, une couche inférieure incolore, de nitrate d'ammonium, et une couche supérieure colorée en brun, de carbanilide. On sépare ces deux corps par l'eau froide, et on fait recristalliser dans l'alcool chaud.

On obtient presque la quantité théorique de carbanilide.

La réaction a lieu suivant l'équation :

$$2(C^6H^7Az) + CH^4Az^2O.AzHO^3 = C^{13}H^{12}Az^2O + AzH^3 + Az(AzH^4)O^3.$$

Étude chimique sur le blé d'Égypte, par M. A. HOUZEAU (3).

L'auteur a analysé deux échantillons de blé prélevés sur une fourniture de froment dépassant 900 kilogrammes. Ils proviennent du même canton, non loin de Louqsor. Voici leur composition :

	I.	II.
Eau	11,80	11,10
Matières grasses	1,45	1,49
Mat. azotées, solubles et insolubles	8,20	9,59
Amidon et dextrine	75,28	74,54
Sels (cendres)	1,54	1,61
	100,00	100,00
Azote p. %	1,312	1,535

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 399.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCI, p. 397.

(3) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 453.

Voici la composition des farines du blé n° 2 :

	Sons non repassés.	Sons repassés.
Eau	13,00	12,55
Matières grasses	1,14	1,18
Matières azotées	7,84	8,03
Amidon et dextrine	76,72	76,39
Sels	1,39	1,85
	100,00	100,00
Azote p. %	1,254	1,285

Voici la composition du son du blé n° 2 :

Eau	13,10
Matières grasses	2,39
Matières azotées	10,27
Cellulose et substances solubles et insolubles	71,39
Sels	2,85
	100,00
Azote p. %	1,644

La farine de ce blé donne une pâte courte et un pain médiocre. Voici la teneur en azote des pains :

	Pain du blé n° 2, sons repassés.	Pain du blé n° 2, sons repassés.	Pain de munition de Rouen.
Azote p. %	1,503	1,400	2,244

Voici le rendement en gluten des farines :

	Gluten séché à 110°.
Farine du blé de France, récolte de 1861	15,4
— d'Egypte n° 1	8,3
— — n° 2	9,8

Le gluten du blé d'Egypte est peu élastique, ce qui tient à l'interposition, dans ce gluten, d'une proportion assez élevée de tissu cellulaire qui ne se rencontre pas dans le gluten des blés de France.

Aussi, en comprimant dans un nouet de linge le gluten qu'on extrait du blé d'Egypte, peut-on en augmenter très-sensiblement l'élasticité, et accroître sa richesse en azote. Ce traitement divise le gluten en deux parties, dont l'une, très-élastique, passe à travers le linge, et dont l'autre, très-riche en tissu cellulaire, reste dans le nouet et se trouve dépourvue d'élasticité. Le gluten, épuré par la filtration, fournit 12,50 p. % de gluten desséché et 2,50 de cendres, tandis que la partie restant dans le linge ne contient que 7,04 de gluten et 6,20 de cendres.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 2 JUILLET 1869

Présidence de M. Schutzenberger.

MM. GRANGE, FERROUILLAT et SAVIGNY sont nommés membres résidants.

La Société reçoit : le n° 25 du *Journal d'agriculture pratique* de M. LECOUTEUX ; le n° 71 du *Journal d'agriculture* de M. BARRAL.

M. PERSONNE décrit deux nouvelles combinaisons d'acides sulfurique et pyrogallique. L'une, qui est un acide disulfurique, s'obtient en délayant l'acide pyrogallique dans de l'acide sulfurique; il y a dissolution et élévation de température, et le tout finit par se prendre en une masse sableuse qu'on comprime entre des briques et qu'on fait recristalliser dans l'eau, d'où l'acide conjugué cristallise en aiguilles feutrées. Le sel de baryte forme des croûtes cristallines ou des prismes efflorescents. Ce composé est accompagné d'une substance bleue qui est un produit d'oxydation. On obtient également un acide monosulfurique, en gros cristaux, qui, dès qu'on l'additionne de baryte, donne une belle couleur pourpre, résultat d'une oxydation, disparaissant de nouveau sous l'influence des corps réducteurs.

Pour doser l'acide sulfurique dans ces composés, M. PERSONNE les brûle dans un courant d'oxygène et fait arriver les gaz dans une solution de permanganate de potasse, et précipite l'acide sulfurique formé, à l'état de sulfate de baryte.

M. GRIMAUX fait connaître une nouvelle classe de nitriles, les nitriles oxygénés de la série aromatique. Le salicylonitrile

$$C^7H^5AzO = C^6H^4 \begin{cases} CAz \\ HO \end{cases}$$

s'obtient par la déshydratation de la salicylamide, en la maintenant à 280-300°. C'est un corps cristallisé en aiguilles jaunes, fusible à 280-285°, sublimable en une poudre cristalline jaune, à peine soluble dans

l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, soluble dans 200 parties d'essence de térébenthine bouillante. La potasse aqueuse ou alcoolique le dissout sans altération; la potasse en fusion le transforme en acide salicylique. Peut-être est-ce un polymère du nitrile C^7H^5AzO.

M. SCHUTZENBERGER fait connaître un nouvel acide de soufre obtenu à l'état de sel de sodium, par l'action du zinc sur le bisulfite de sodium. Au contact du zinc, et de quelques autres métaux, la solution d'acide sulfureux ou de bisulfite acquiert une faculté réductrice beaucoup plus énergique; ainsi, elle réduit instantanément l'indigo, ce que ne fait pas l'acide sulfureux seul, elle précipite à l'état métallique le cuivre, l'argent, le mercure de leurs solutions salines; le cuivre paraît même être précipité à l'état d'hydrure. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution de bisulfite qui a été pendant quelque temps en contact avec du zinc à froid, il s'en précipite une substance cristalline blanche, possédant les propriétés réductrices ci-dessus, tandis que les eaux-mères sont sans action. Ce sel ne renferme pas de zinc, sa composition est SOH.NaO, et le nouvel acide, qui est analogue à l'acide hypophosphoreux, est

$$\left.\begin{matrix}SOH\\H\end{matrix}\right\}O,$$

l'acide sulfureux étant

$$\left.\begin{matrix}(SO)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2:$$

il renferme un atome d'hydrogène dans le radical.

M. SCHUTZENBERGER fait devant la Société quelques expériences relative à sa communication.

M. LE BLANC résume les communications faites à l'Institut par M. GRAHAM sur l'hydrogénium, et de M. WURTZ sur les nouvelles bases oxygénées obtenues par l'action de la toluidine sur la chlorhydrine du glycol.

SÉANCE DU 16 JUILLET 1869.

Présidence de M. F. Le Blanc.

La Société reçoit le n° 72 du *Journal de l'agriculture* de M. BARRAL; les n°s 26 et 27 du *Journal d'agriculture pratique* de M. LECOUTEUX.

M. WILLM présente un travail de M. EGHIS sur l'acide naphtaline-carboxylique. Cet acide s'obtient par le procédé de M. Wurtz, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur un mélange de naphtaline mo-

nobromée et d'éther chloroxycarbonique. L'acide obtenu paraît identique avec l'acide ménaphtoxylique de M. Hofmann, mais différent de l'acide carboxylique obtenu par M. Merz à l'aide du cyanure de naphtyle préparé par le sulfo-naphtylate de potassium.

M. Schutzenberger communique un travail de M. de Clermont sur l'oxydation de l'alcool pseudo-octylique. Il fournit les mêmes produits que l'alcool de l'huile de ricin.

M. Schutzenberger complète sa précédente communication sur un nouvel acide du soufre, l'acide hydrosulfureux. Il a fait l'analyse du sel de sodium SOH.NaO et a constaté sa formation par l'électrolyse du bisulfite de sodium, placé dans un vase poreux entouré d'acide sulfurique étendu; le pôle négatif plongeant dans le bisulfite, il n'y a aucun dégagement d'hydrogène, et la solution acquiert les propriétés réductrices de l'hydrosulfite de sodium.

On obtient des piles à courant bien constant, en remplaçant l'acide azotique des piles Bunsen par le bisulfite de sodium.

M. Schutzenberger décrit un nouveau mode de préparation de l'oxychlorure de carbone, fondé sur l'action de l'anhydride sulfurique sur le perchlorure de carbone.

M. Caventou communique les résultats d'un travail entrepris en collaboration avec M. Willm sur l'oxydation de la cinchonine par le permanganate de potasse. Les produits de la réaction sont : 1° un composé neutre, le *cinchonétine*, soluble dans les alcalis et dans les acides, fournissant un chloroplatinate bien cristallisé, mais pas d'autre sel défini, et renfermant $C^{18}H^{20}Az^{2}O^{3}$; 2° un acide plus carboné que la cinchonine, l'*acide carboxycinchonique* $C^{21}H^{14}Az^{2}O^{4}$, bien cristallisé, un peu soluble dans l'eau froide, à réaction acide, et formant des sels bien définis; 3° une matière non encore étudiée, réduisant le tartrate cupropotassique et le permanganate, tandis que ce dernier réactif n'est plus réduit à froid par les deux composés précédents.

Enfin, parmi les produits se trouve une base, l'hydrocinchonine, qui renferme $C^{20}H^{26}Az^{2}O$ et diffère de la cinchonine par H^{2} en plus, si l'on admet pour cette dernière la formule $C^{20}H^{24}Az^{2}O$. Cette base, inattaquable à froid par le permanganate, existe très-probablement dans la cinchonine.

M. Lemoine rend compte d'un travail très-étendu sur la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, à une température élevée; ces expériences ont été faites dans des ballons bien purgés d'air; si la quantité de phosphore rouge est de 15 grammes ou plus pour un espace ramené à 1 litre, la quantité de phosphore ordinaire

formée est toujours d'environ 4gr,5 ; si l'on introduit dans le ballon une quantité de phosphore rouge inférieure à 4gr,5 il reste toujours un résidu de phosphore rouge. Les résidus de transformations partielles donnent des résultats analogues. L'action très-prolongée d'une température élevée (440°) *tend* à augmenter la proportion du phosphore ordinaire, mais très-faiblement.

DISCOURS

prononcé à la mémoire de Faraday, devant la Société chimique de Londres, le jeudi 17 juin 1869, par M. DUMAS.

Messieurs, vous avez voulu que la mémoire de Faraday fût conservée dans le souvenir des générations futures; vous avez appelé tous les savants à concourir à la célébration des solennités destinées à rappeler ses grands services, et, donnant à la France le premier rang dans ces manifestations, vous m'avez désigné pour porter la parole en son nom, en raison, sans doute, de la longue et constante amitié dont Faraday m'avait honoré.

Je vous apporte à la fois les remercîments des savants français et les miens. Mon pays, et j'en suis fier, pouvait vous offrir des représentants des sciences physiques plus dignes de vos suffrages. Je n'en connais aucun, du moins, qui soit pénétré d'un sentiment plus profond de gratitude pour le noble accueil auquel l'Angleterre m'a dès longtemps accoutumé, et qui garde une vénération plus sincère pour Faraday.

Le nom de votre illustre compatriote n'est pas de ceux qu'une nation puisse revendiquer d'une manière exclusive; ses travaux et ses découvertes sont aussi populaires en France, en Allemagne et en Amérique qu'en Angleterre même; Faraday appartient au monde entier, et il n'est pas sur la terre un point où la civilisation ait pénétré qui ne se croie le droit de partager le respect et la reconnaissance que vous lui portez.

Faraday a été intimement associé au mouvement scientifique de la première moitié de ce siècle; il en était l'un des principaux chefs, entraînant à sa suite toute une génération de penseurs, d'ingénieurs, d'entrepreneurs et de capitalistes. Toujours en contemplation devant les pures beautés de la nature et à la recherche de ses plus profonds

mystères, ce philosophe désintéressé, ce savant abstrait a semé sur sa route les applications les plus extraordinaires; il a créé les industries les plus inattendues. Ce sont les courants électriques de Faraday qui portent les dépêches, sillonnant l'Europe et traversant l'Atlantique; ce sont eux qui, rivalisant avec le soleil, éclairent les principaux de nos phares, et c'est aux gaz qu'il a liquéfiés que les pays chauds doivent la glace qu'ils consomment.

En poursuivant la seule vérité, il a rencontré pour une civilisation raffinée la satisfaction pratique de ses exigences les plus hardies; voué au culte de l'idéal, il a semé les richesses, non pour lui-même qui les dédaignait, mais au profit de l'industrie qui les a récoltées.

Faraday représente le type le plus heureux, le plus parfait des savants de notre âge; dirigeant avec la même sureté sa pensée pour la conception, sa main pour l'exécution; plein de hardiesse quand il combinait une expérience, plein de ressources pour en assurer le succès, plein de prudence pour en interpréter les résultats. Son audace, qui ne doutait de rien s'il s'agissait de tenter une épreuve, et sa sagesse, qui doutait de tout s'il s'agissait de conclure en vertu d'une doctrine reçue, serviront toujours de modèle.

L'étude de la nature bannit les conjectures, en effet, et redoute les vagues hypothèses; elle part des faits, remonte aux lois et s'élève, dans la mesure qui nous est permise, à la connaissance des causes, au moyen du triple contrôle de l'observation, de l'expérience et du calcul. Pour avoir le droit, comme Faraday, de s'y montrer hardi, il faut une longue familiarité avec le détail exact des phénomènes; comme lui, on y devient réservé par une appréciation sincère des bornes de la connaissance accordée à l'homme sur la terre.

Cette philosophie, l'Europe l'apprenait, il y a deux siècles, de Galilée et de Newton, à cette époque caractérisée par la création, en Allemagne, de l'Académie des Curieux de la nature, expression de l'art d'observer; en Italie, de l'Académie del Cimento, école de l'art d'expérimenter; enfin, en Angleterre et en France, par celle de la Société Royale de Londres et de l'Académie des Sciences de Paris, qui ont assigné son rôle à la science mathématique parmi les moyens qui conduisent à la vérité, dans le domaine qui nous est accessible.

Quel réveil pour l'Europe! Après deux mille ans elle se retrouvait précisément au point où l'avaient élevée le génie profond de l'Inde et le génie délicat de la Grèce avec Aristote, Platon, Archimède et leurs émules; d'où l'avaient laissée déchoir ces longs siècles écoulés pen-

dant que s'accomplissait, sous l'influence du génie politique de Rome, le travail d'assimilation des races.

Que serait devenu le génie grec si, continuant à se développer depuis le troisième siècle avant Jésus-Christ jusqu'à nos jours, il eût suivi sans éclipse sa marche ascendante? Nous l'ignorons, de même qu'il nous est interdit de prévoir ce que seront dans vingt siècles les ressources matérielles du genre humain, et jusqu'où se sera élevée la science de la nature, si aucune révolution sociale ne vient briser la tradition et arrêter le progrès.

L'art grec offre des modèles inimitables; la philosophie grecque a précédé les écoles modernes dans toutes leurs hardiesses; la science des Grecs, non moins féconde, avait aussi préparé la route où l'Europe ne s'est engagée qu'après une longue hésitation.

Il ne serait pas difficile de rattacher entre eux Leucippe, contemporain d'Alexandre le Grand, qui le premier a formulé nettement la doctrine philosophique des atomes, et l'illustre physicien de Manchester, Dalton, qui au commencement de ce siècle a fondé sur l'expérience la théorie atomique des chimistes modernes. Entre ces deux termes si éloignés, il n'y a rien : Dalton est le fils direct de Leucippe.

De même que Cuvier, avec un esprit d'invention plus puissant, procède, sans intermédiaire, d'Aristote, par le sentiment de l'ordre, la beauté de la méthode et la fermeté des jugements; de même qu'on remonte directement de Galilée et de Newton à Archimède et à Platon; de même, les idées de Faraday sur la matière, sur les atomes, sur la force et le mouvement, étaient celles d'un philosophe grec.

Le peuple romain n'avait pas recueilli cet héritage des Grecs; tout à la pratique, il n'a pas soupçonné que c'est à la théorie pure qu'elle doit ses progrès. La vérité est si belle, cependant, qu'elle vaut tous les efforts que l'homme accomplit pour l'atteindre; elle est si féconde, qu'elle porte avec elle sa récompense : c'est en la prenant pour but que, sans s'en occuper, l'homme découvre les formules vulgaires et les instruments usuels du bien-être et de la richesse.

La théorie atomique de Dalton, en assignant à chaque phénomène ses limites, n'a-t-elle pas renouvelé les Arts Chimiques? La théorie de la combustion de Lavoisier cessera-t-elle jamais de diriger l'Agriculture, l'Industrie, l'Hygiène et la Thérapeutique? Ces deux philosophes illustres n'ont-ils pas contemplé l'un et l'autre la vérité abstraite dans sa splendeur, et après l'avoir reçue d'en haut, ne leur

a-t-il pas suffi d'abaisser les yeux sur la terre, pour la refléter et la répandre comme une semence fertile et inépuisable?

Demeurons donc fidèles au culte de la science pour elle-même, et soyons sans inquiétude sur les biens qui en découleront. Le souvenir laissé par Faraday nous apprend que la vérité morale fixée au cœur de l'homme développe au moment nécessaire chacune des vertus que la pratique de la vie exige. Ses travaux nous démontrent qu'il en est de même de la vérité scientifique : au moment nécessaire, elle produit aussi comme autant de fruits spontanés chacune des découvertes que réclame la civilisation.

Mais la vie de Faraday vous est connue et ses travaux vous sont familiers. Je suis sûr de rendre à sa mémoire l'hommage qu'il aurait désiré lui-même en parcourant avec vous l'ensemble des progrès des sciences auxquelles il avait voué sa vie.

Depuis le commencement du siècle, trois nations animées de la plus noble émulation, l'Angleterre, l'Allemagne et la France, se disputent le premier rang dans l'étude des sciences physiques. Autorisés tour à tour à réclamer la supériorité, aucun de ces pays n'a jamais songé à abdiquer ses prétentions. De cette généreuse lutte sont sortis d'innombrables travaux, l'honneur de notre siècle, qui en recevra son caractère dans l'histoire.

Je ne veux ni retracer ni même indiquer les avantages que les nations ont reçus des mains libérales de la science; mais constater nos acquisitions dans la connaissance de la matière et dans celle des forces, signaler les idées fondamentales qui se sont fait jour et rappeler la part qu'il convient d'attribuer à Faraday dans ce mouvement admirable. Je me propose donc d'examiner ce que nous avons appris : 1° sur la nature de la matière brute; 2° sur celle des forces auxquelles elle obéit; 3° sur la nature de la vraie matière organique; 4° sur celle de la force qui l'anime.

Les Grecs définissaient selon l'expérience la matière comme représentée par quatre principes irréductibles : la terre, l'eau, l'air et le feu; représentations sensibles de quatre qualités abstraites : la solidité, la liquidité, l'état aérien, la chaleur.

Selon les vues de l'esprit, ils considéraient la matière comme formée d'atomes insaisissables, qui, par leur nombre ou leurs arrangements divers, produisaient les apparences variées des corps de la nature.

Aujourd'hui, avec Lavoisier, nous admettons, selon l'expérience, que les éléments sont les substances qui résistent à l'analyse, à la simplification.

Selon les vues de l'esprit, nous admettons, avec Dalton, que les éléments sont formés d'atomes se réunissant en nombres divers ou en arrangements variés pour produire les composés.

En résumé, la matière se résout en substances irréductibles, qui sont les éléments des chimistes modernes ; elle ne se présente que sous trois formes, solide, liquide et gazeuse, qui font partie des qualités élémentaires des Grecs ; elle est agitée de mouvements, qui peuvent être représentés par un seul, la chaleur, tous les autres venant s'y confondre.

Lavoisier démontre qu'il existe des substances qu'on ne peut plus simplifier, et il les appelle *éléments* ; Dalton constate que leur union s'opère selon des rapports constants, et il appelle *atomes* ces rapports amenés à leur expression la plus simple.

Les éléments de Lavoisier ne sont-ils pas décomposables à leur tour? Les rapports reconnus par Dalton ne peuvent-ils pas être ramenés à une formule plus générale ? N'en sommes-nous pas aux lois de Kepler, et la Chimie n'attend-elle pas son Newton ?

On est disposé à croire à la simplicité absolue des éléments de Lavoisier quand on considère : 1° que, depuis l'origine de la civilisation, aucune force à la disposition de l'homme, aucune action naturelle observée par lui n'ont été capables de les altérer; 2° que, convertis en gaz, leurs atomes occupent le même espace ; 3° qu'à l'état solide, leurs atomes ont aussi le même volume, s'il s'agit d'éléments analogues ; 4° que, dans ce dernier cas, leurs formes sont identiques et qu'ils peuvent se remplacer et se déplacer mutuellement dans les composés, sans que les apparences et les qualités en soient profondément changées ; 5° que les chaleurs exigées par les atomes pour changer de température sont les mêmes, quelque différents que soient leurs poids ; 6° enfin, que pour les séparer quand ils sont unis, il faut, pour un atome quelconque, dépenser la même quantité d'électricité.

Mais, à l'inaltérabilité près, toutes ces propriétés, y compris même la dernière, l'une des découvertes les plus belles de Faraday, se retrouvent dans les composés du même ordre ; on a donc seulement le droit de dire que les éléments de Lavoisier sont des substances de même ordre, et s'il est permis d'affirmer qu'ils sont indécomposables, c'est par ce seul motif qu'ils n'ont jamais été décomposés.

On est disposé à considérer les éléments de Lavoisier comme réductibles en considérant : 1° leur nombre qui, en moins d'un siècle, s'est élevé de trente et un à soixante-cinq et qui se multiplie rapidement ; 2° leur classification naturelle par familles, dont les espèces passent

de l'une à l'autre par degrés, comme les termes d'une série continue; 3° leur analogie incontestable avec les radicaux organiques, lesquels sont des corps composés.

Ainsi, la pensée de Faraday qui considérait les atomes des corps simples comme des assemblages de centres de force diversement groupés est toujours susceptible d'être défendue. Les atomes de la Chimie seraient le premier terme de l'analyse; les atomes de la Mécanique, le dernier.

Cependant, depuis que les découvertes les plus récentes de la Physique nous ont donné le moyen, par les caractères du spectre des matières incandescentes, de reconnaître les éléments qui s'y trouvent, la question a changé d'aspect.

La circonstance que les éléments de Lavoisier résistent depuis des milliers d'année, sur la terre, à tous les efforts de la nature et à tous ceux de l'homme, est un caractère de simplicité à invoquer. Aujourd'hui, nous pouvons dire que ces éléments résistent aux causes de destruction dans l'espace, comme ils ont résisté aux causes de destruction dans le temps. Nous retrouvons, en effet, dans le Soleil, dans les étoiles fixes, dans les nébuleuses et les comètes elles-mêmes, c'est-à-dire dans notre système et au-delà de notre système, les éléments que nous avons reconnus sur la terre : les mêmes métaux; l'hydrogène, l'azote, etc.

Quand on apprend, par les belles découvertes de MM. Janssen, Lokyer et Frankland, que les protubérances du Soleil sont de l'hydrogène incandescent, on se demande comment parvenir à décomposer cet élément, si la température du Soleil n'y suffit pas?

Dans le temps et dans l'espace, aussi loin que remonte, aussi loin que s'étende l'observation de l'homme, les éléments de la matière, dès qu'ils prennent la forme concrète, offrent donc les caractères des éléments de Lavoisier.

Sous leur forme abstraite, ramenés à de purs centres de force, ces éléments, si tel est le dernier mot de la nature de la matière et de la création, appartiennent donc à une région inconnue et remontent à une pensée plus haute, demeurée inaccessible à l'homme dans l'espace comme dans le temps.

L'examen des modifications qui se sont produites dans nos idées au sujet des forces nous autorise à remonter à un siècle ou même au commencement de celui-ci; car c'est de là que datent les changements survenus dans nos idées. Alors, la matière était placée sous l'empire de l'attraction universelle, du mouvement, de la lumière, de

la chaleur, de l'électricité, du magnétisme, de l'affinité chimique, de la cohésion, de la force de dissolution, de la force capillaire, plus tard de l'endosmose, etc.

La philosophie grecque ne servait plus de modèle, mais sa mythologie. Les forces de la nature étaient pour la science moderne comme ces divinités dont les païens peuplaient leur ancien Olympe, et on en arrivait, comme eux, à leur attribuer une personnalité distincte et inaliénable.

Aujourd'hui, on sait que la lumière et la chaleur offrent une foule de propriétés communes, que l'électricité se transforme en magnétisme et celui-ci en électricité, et que la force mécanique peut engendrer la chaleur, le magnétisme, l'électricité, la lumière. Ces corrélations des forces physiques, comme les nomme M. Grove, préparées par Ampère, Melloni et, avant eux, par Sady Carnot, établies avec autorité par les expériences décisives de Faraday, ne laissent plus de doute. Ces forces sont divers modes de mouvement, et tous ces modes de mouvement sont transformables les uns dans les autres.

L'homme aux vulgaires appétits cherchait la permutation de la matière et il ne l'a pas trouvée; il désirait moins la permutation des forces dont le philosophe seul comprenait le sens profond, et son désintéressement trouvant sa récompense, la vérité s'est révélée à lui.

Un de mes confrères les plus éminents, un de mes compatriotes qui compte ici beaucoup d'amis et que vous avez entendu dans cette enceinte, M. Henry Sainte-Claire Deville, vient d'établir entre l'affinité et l'attraction purement physique un lien étroit par la découverte de la dissociation, qui exercera sur la marche de la chimie une influence incalculable.

On ne peut nier qu'entre l'affinité d'une part et la force mécanique de l'autre, il existe un rapport étroit, lorsqu'on voit la décomposition d'un corps tel que le marbre, soumis à l'action d'une température constante, s'arrêter comme la vaporisation d'un liquide dans un espace vide, de la même manière et par les mêmes causes.

C'est le premier pas qui ait été fait pour soumettre les phénomènes chimiques aux lois de la mécanique et pour justifier les vues de Newton, qui considérait l'attraction chimique comme un cas particulier de l'attraction universelle.

M. Graham, de son côté, n'a-t-il pas ramené à des causes purement mécaniques les effets si complexes de la diffusion, de l'endosmose et de la capillarité? Ce savant illustre n'a-t-il pas été conduit, par ses études les plus récentes, à constater non-seulement par une décou-

verte mémorable le caractère métallique de l'hydrogène, mais à saisir le moment précis où le phénomène de la condensation mécanique d'un gaz par un corps poreux se transforme en un fait précis de combinaison chimique?

Restent donc l'attraction universelle qui, agissant sur les corps pesants, commande à la fois la marche des astres ainsi que celle des atomes; le mouvement, qui produit la chaleur, la lumière, l'électricité et le magnétisme.

L'étude de la nature brute nous conduit donc à reconnaître des éléments toujours plus nombreux, des forces toujours plus simples.

Ce qu'on croyait corruptible et susceptible de transformation, la matière brute, a résisté à l'homme; ce qu'on croyait hors de son atteinte, les forces physiques, se sont montrées éphémères et se transmutent l'une en l'autre facilement.

Mais quel est le rapport qui unit la gravitation universelle aux forces naturelles? Nous l'ignorons, et Faraday, qui a médité toute sa vie sur ce sujet et qui a si vivement éclairé tout ce qui l'entoure, n'a pas fait un pas vers la solution du problème.

Quelle est la cause de la gravitation universelle? Nous n'en savons pas plus que Newton, il y a deux cents ans.

Que faut-il entendre par matières organiques? Si on se laissait diriger par les vues de l'ancienne Chimie, la réponse ne serait pas douteuse. Toute matière organique tirait son origine des plantes ou des animaux; elle était destructible par la chaleur; elle renfermait du carbone, de l'hydrogène ordinairement, souvent de l'oxygène, quelquefois de l'azote. C'était donc un composé dont le carbone fournit l'élément fondamental, la destruction par le feu le caractère dominant, mais qui recevait surtout son caractère organique de son certificat d'origine.

A cette époque, on ne songeait pas à confondre la Chimie organique et la Chimie minérale. Aujourd'hui, pour toutes les substances purement chimiques, cette fusion est opérée. Seulement, on ne s'entend pas sur les termes de ce rapprochement. On se laisse éblouir par une équivoque. Mon âge et la part que j'ai prise à ce mouvement de la science m'imposent le devoir de m'en expliquer clairement et d'essayer de faire cesser le malentendu.

Dès les premières études auxquelles on se livre sur les phénomènes chimiques de la vie, on reconnaît que les plantes ont le rôle créateur et les animaux le rôle destructeur des matières organiques. Le soleil apparaît comme l'agent sous l'influence duquel ces matières se pro-

duisent, et la combustion par l'air que les animaux respirent, comme le procédé qui les détruit pour rendre leurs éléments à la matière brute. Les forces chimiques mises à la disposition de la vie, descendues sur la terre sous forme de lumière, en disparaissent, rayonnant dans l'espace, sous forme de chaleur. Un équilibre se manifeste entre le règne végétal et le règne animal pour la recette et la dépense, représentées par ces deux modes de mouvement : lumière et chaleur. On dirait que la quantité de vie animale qui peut se développer sur le globe se mesure à la quantité d'aliment que la vie végétale lui a préparée. La chaleur rayonnante obscure semble emporter loin de la terre ce que la lumière radieuse et brillante a répandu sur elle.

En y regardant de plus près, cependant, on a reconnu que les matières d'origine organique se séparaient en deux groupes, l'un tellement riche en espèces qu'il dépasse tout ce qu'on a jamais imaginé pour les espèces pourtant si nombreuses de plantes ou d'animaux que les naturalistes ont signalées; l'autre qui compte à peine quelques espèces distinctes.

Le premier groupe constitue les vraies espèces organiques des chimistes, c'est-à-dire celles qu'ils ont soumises à l'analyse, dont ils ont reconnu la constitution, qu'ils savent fabriquer par des moyens empruntés à leur propre science, et dont ils peuvent, par conséquent, définir la nature par l'analyse et par la synthèse.

Occupons-nous d'abord de ces matières. A quel moment peut-on les caractériser comme organiques?

L'origine ne suffit pas. En effet, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote peuvent être retirés des plantes ou des animaux, et personne n'y voit autre chose que des éléments minéraux.

L'oxyde de carbone, l'hydrogène carboné, le cyanogène, l'eau et l'ammoniaque peuvent se rencontrer parmi les produits de la destruction des plantes ou des animaux, sans que personne ait songé non plus à faire de ces composés binaires des substances organiques. Mais les anciens chimistes donnaient ce nom à l'alcool, au vinaigre, à l'essence d'amandes amères, à l'urée, par exemple. Or, s'il y a quelque principe certain dans la science, c'est celui-ci : l'alcool, le vinaigre, l'essence d'amandes amères, l'urée, quoique provenant des plantes ou des animaux, n'ont jamais vécu et ne vivront jamais. Ce sont des productions subalternes de la vie ; ce ne sont pas des instruments nécessaires à la vie.

A leur égard, la Chimie n'a plus à hésiter, ces matières sont formées à la façon des matières minérales. Elles en offrent toutes les condi-

tions de composition, de structure, de propriétés. Une seule circonstance les distingue, et elle n'a même rien d'absolu. Ordinairement, les matières minérales sont formées d'éléments simples directement unis. Cependant, on reconnaît quelquefois que certains groupes composés peuvent fonctionner à la manière des éléments, les remplacer ou être remplacés par eux dans les combinaisons sans que celles-ci changent de caractère général.

Ce qui est l'exception pour la chimie minérale devient la règle pour la chimie organique. Lavoisier en avait le pressentiment lorsqu'il écrivait : « La chimie organique est la chimie des radicaux composés. »

Aujourd'hui, il n'y a plus de doute. Le cyanogène, le cacodyle, les radicaux métalliques de M. Frankland sont des êtres bien connus, offrant toutes les qualités chimiques des corps simples, et néanmoins composés. Les substitutions permettent de déplacer et de remplacer un élément par un autre, ou bien, à volonté, par un radical composé, dans toutes les matières organiques des chimistes, sans en changer le type. La réciproque est vraie : rien n'empêche de remplacer un radical composé par un élément dans une combinaison, et ce changement n'en altère pas davantage le type.

Ainsi, les matières organiques dont nous parlons sont assimilables aux matières minérales par toutes leurs conditions ou qualités : 1° elles renferment certains composés qui jouent le rôle d'éléments ; 2° elles sont assimilables aux oxydes, sulfures, chlorures, aux acides, aux bases et aux sels minéraux par leurs propriétés ; 3° leurs radicaux peuvent remplacer les éléments minéraux et être remplacés par eux ; ils peuvent se remplacer les uns les autres.

Comme les corps bruts, ces matières sont susceptibles de cristalliser et de se volatiliser sans altération, forment des combinaisons définies, sont incapables de vivre et n'ont jamais vécu.

Elles ressemblent donc de tout point aux matières minérales, et si elles en diffèrent, c'est uniquement en ce qu'elles ont généralement pour principes des radicaux composés, tandis que les espèces minérales ont généralement pour principes des éléments.

Les analogies se révèlent même dans certains rapports numériques communs aux éléments de la chimie minérale et aux radicaux de la chimie organique. Ces rapports se manifestent dans les deux cas pour tous les éléments susceptibles d'être coordonnés en séries ou familles naturelles.

Ainsi le lithium, le sodium, le potassium, qui ont pour poids ato-

miques respectifs 7, 23, 39, forment une progression dont la différence est 16. Le magnésium, le calcium, le fer, qui ont pour poids atomiques respectifs 12, 20, 28, forment une progression dont la différence est 8.

Or, tous les radicaux organiques offrent la même condition. Le méthylium, l'éthylium, le propylium, le butylium, etc., offrent une progression dont la différence est 14, leurs poids atomiques respectifs respectifs étant 15, 29, 43, 57.

Il semble naturel de conclure de tout cet ensemble de circonstances, non que des substances ainsi douées et ainsi constituées sont organiques parce qu'elles dérivent des êtres organisés, mais plutôt que les éléments de la chimie minérale pourraient être complexes.

En tout cas, l'assimilation des deux chimies devient de plus en plus étroite.

Ce tableau serait incomplet si nous n'y ajoutions pas quelques traits encore.

Les radicaux de la chimie minérale étaient jadis au nombre de trente et un, et les combinaisons connues dans la nature s'élevaient à quelques centaines; aujourd'hui, on compte soixante-cinq éléments et quelques milliers de composés ou d'espèces naturelles minérales.

Le chimiste du siècle dernier pouvait les étudier une à une, et les connaître toutes. Telle n'est pas la mission du chimiste actuel : les espèces réalisées, il veut les étudier par groupes; les espèces en puissance, il veut les faire naître. Dans la nature, chaque élément produit en moyenne huit ou dix espèces. Dans le laboratoire, chaque élément peut en fournir des milliers du même ordre que les espèces minérales connues.

Le contraste est plus saisissant encore dans la nature organique. Les animaux et les plantes qui couvrent la surface de la terre se comptent par centaines de mille, et cependant leurs tissus et leurs sucs soumis à l'analyse chimique, se résolvent en quelques centaines seulement d'espèces chimiques distinctes. Mais le pouvoir de combinaison est tel parmi les éléments spéciaux qui les constituent que c'est par milliers qu'on les a vus naître, et que si on calcule le nombre de combinaisons de cet ordre qu'on peut réaliser, il semble aussi facile de compter les grains de sable sur l'une des larges plages du bord de la mer que de dire à combien s'élève le chiffre des espèces organiques qu'il appartient au chimiste de produire.

Ainsi, les espèces minérales ou organiques, comptées autrefois par centaines, se comptent par milliers pour les premières et par millions pour les secondes.

D'où provient cette fécondité pour la formation des substances qu'on appelle *organiques?*

Bien des circonstances y contribuent, mais la première résulte du nombre presque incalculable déjà des radicaux composés qu'elle peut réaliser. Chacun d'eux pouvant donner naissance à une suite prodigieuse de combinaisons, la chimie organique compte un très-grand nombre de chefs de tribu, et chaque tribu un nombre infini d'espèces.

Celles-ci, déjà multipliées, en effet, pour des radicaux simples, le sont bien davantage, par suite de la découverte féconde de M. Williamson, qui nous a appris à souder l'un à l'autre deux radicaux différents, à les réunir en un seul système, et à produire avec celui-ci des composés aussi nombreux que ceux qu'on obtenait de chacun des radicaux isolés; par suite de la première et fondamentale découverte de M. Graham sur le triple rôle de l'acide phosphorique, qui a été transportée dans le domaine de la chimie organique : pour les acides, par M. Liebig; pour les bases, par M. Berthelot; pour les alcools, par M. Wurtz.

Il résulte de cet ensemble de travaux dont l'immensité effraye l'imagination, que les composés monoatomiques dont nous nous occupions surtout il y a quarante ans, se sont non-seulement multipliés, mais qu'ils ont été répétés par des contre-épreuves. On pourrait dire, sans employer une image forcée, que nous avions visité et signalé toutes les chambres du rez-de-chaussée de l'édifice; que MM. Graham et Liebig nous ont révélé l'existence d'un premier et d'un second étage qui en répétaient toutes les dispositions, et que MM. Berthelot et Wurtz nous ont fait voir qu'il en était de même du sous-sol et des caves. Ainsi, cinq fois plus de chambres ou d'espèces produites à volonté.

Mais, de toutes les sources de multiplication des substances dont s'occupe la chimie organique, la plus féconde repose sur les substitutions. En effet, la découverte des ammoniaques composées par M. Wurtz, et les travaux de M. Hofmann qui en ont été la suite, ont produit une multitude de combinaisons dans lesquelles les atomes d'hydrogène contenus dans l'ammoniaque sont remplacés par des atomes composés, faisant fonction d'éléments, c'est-à-dire par des radicaux organiques.

En appliquant le calcul à ce cas particulier, on voit même qu'avec les radicaux connus, employés à remplacer en tout ou en partie l'hydrogène ou à se remplacer mutuellement, on arriverait dès à présent à produire des composés dérivés de l'ammoniaque par centaines de mille ou par millions.

Que serait-ce, si on appliquait à tous les types le même calcul et les mêmes prévisions ?

Il y a plus. Le chimiste n'en est pas réduit comme autrefois à dériver toutes les substances qu'il produit par ces moyens, de celles que lui donnent les plantes ou les animaux ; il les crée à volonté. Il n'a plus besoin de ce premier point de départ : l'action de la lumière solaire sur les plantes.

Pour produire des matières organiques, il trouve sa force dans l'emploi de la chaleur, qui était considérée jadis comme le véritable moyen de les détruire.

Non qu'il soit arrivé à unir directement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote pour en faire des matières organiques; mais, à l'aide de la chaleur seule, il les combine d'abord deux à deux, et il constitue ainsi l'hydrogène carboné, l'oxyde de carbone, le cyanogène, l'eau et l'ammoniaque. Ensuite il parvient, en soumettant ces premiers composés à l'action des substances appropriées et avec les artifices nécessaires, à régénérer peu à peu tous les composés définis de la chimie organique.

Ces sortes de synthèses, il n'est pas un chimiste qui n'en ait réalisé; mais la plus éclatante est celle de l'urée, par M. Wœhler; et les premières qui aient eu un ensemble systématique sont celles qui ont été réalisées en Allemagne par M. Kolbe, et surtout en France par M. Berthelot, qui s'y est attaché avec un grand succès, reproduisant le premier l'acide formique et combinant le premier directement le carbone et l'hydrogène.

Le rôle du chimiste se transforme et s'élève. En présence des êtres si nombreux que son pouvoir évoque des régions de l'inconnu, il doit ses premiers soins à l'ordre, à la méthode, à la classification, à la nomenclature. Mais, ce premier devoir satisfait, il contemple cette foule innombrable de formes suscitées par ses conceptions ou réalisées par ses mains, et il demande aux mathématiques de définir les harmonies de nombres qui s'y révèlent, à la mécanique de préciser les lois auxquelles obéit leur structure ou celles qui déterminent la stabilité des systèmes matériels qu'elles représentent.

La Bible nous apprend que Dieu ayant formé de la terre tous les animaux terrestres et tous les oiseaux du ciel, il les amena devant Adam, afin qu'il vît comment il les appellerait, et que le nom qu'Adam donna à chacun d'eux est son nom véritable.

En présence de cette création nouvelle, non point d'êtres animés, dont l'apparition sur la terre dépend d'un pouvoir supérieur au sien,

mais de formes harmonieuses, que la Chimie reproduit à volonté, toujours identiques entre elles et toujours distinctes de toutes les autres, l'homme oublierait quelquefois qu'il n'est plus seulement le nomenclateur des œuvres de Dieu, pour se souvenir qu'il est devenu le nomenclateur de ses propres œuvres.

Si les découvertes dont nous avons été témoins depuis un demi-siècle ne justifient pas l'orgueil, elles peuvent lui servir d'excuse. Mais, pour ramener l'homme au sentiment du vrai, il suffit de lui dire que s'il est devenu plus habile dans l'art d'observer, que s'il emploie avec plus de certitude l'art d'expérimenter, que si la logique propre aux sciences le mène plus sûrement à la découverte des lois de la nature, il n'a pas fait jusqu'ici un seul pas qui le conduise à la connaissance des causes.

Considérons, en particulier, ce qu'il sait au sujet des matériaux que la vie met en œuvre pour se manifester, et le contraste sera frappant.

Si, au sujet de ces millions ou milliards de composés nommés à tort *organiques*, dont le chimiste transforme, reproduit ou crée à volonté les espèces, j'interroge le physiologiste, il répondra aux trois questions suivantes : Ces composés sont-ils vivants? Non! Ont-ils vécu? Non! Sont-ils aptes à vivre? Non!

Si j'interroge le chimiste lui-même et que je lui demande : Ces composés appartiennent-ils à la chimie minérale, à la chimie des corps bruts? il me répondra : Oui!

Les matières organisées, non cristallisables, destructibles par la chaleur, les seules qui vivent ou qui aient vécu; ces matières, instruments subordonnés de la puissance végétatrice dans les plantes, du mouvement et de la sensation dans les animaux, la chimie ne les reproduit pas; la chaleur ne les fait pas naître; la lumière continue à les engendrer sous l'influence des corps vivants.

Ne nous laissons pas troubler par une équivoque. Les anciens admettaient que la nature seule produit des matières organiques, et que l'art du chimiste se borne à les transformer. On irait peut-être jusqu'à prétendre aujourd'hui que la chimie est assez puissante pour remplacer en tout les forces de la vie et pour en imiter les procédés; restons dans le vrai.

Les anciens s'étaient trompés quand ils avaient confondu sous le nom de *matières organiques* le sucre et l'alcool qui n'ont jamais vécu, et le tissu vivant des plantes ou la chair des animaux. Le sucre et l'alcool ne participent pas plus à la vie que la terre des os ou les sels

répandus dans tous les liquides de l'économie. Ces restes ou débris de la vie, rangés parmi les matières organiques, sont de véritables espèces minérales qu'il faut ramener et retenir parmi les corps bruts. La Chimie peut les produire, au même titre qu'elle fabrique l'acide sulfurique ou la soude, sans avoir pénétré, pour cela, dans le domaine réservé de la vie.

Ce domaine reste ce qu'il était, inaccessible, fermé. La vie demeure la continuation de la vie. Son origine nous échappe aussi bien que sa fin. Nous n'avons jamais assisté au commencement de la vie; nous n'avons jamais vu comment elle se termine.

La chimie actuelle est donc toute-puissante dans le cercle de la nature minérale, même quand ses procédés s'exercent au sein des tissus des plantes ou des animaux et à leurs dépens; elle est aussi peu avancée que la chimie des anciens dans la connaissance de la vie et dans l'étude intime des matières vivantes; elle ignore comme eux le mode de génération de celles-ci.

Où sont donc les vraies matières organisées ou susceptibles de l'être? quelle est leur constitution chimique? quel est leur mode de production? quel est leur procédé d'accroissement?

Au lieu de myriades d'espèces, on serait disposé à n'en reconnaître que huit ou dix au plus, si tant est qu'on puisse considérer des tissus élémentaires de l'organisation comme des espèces chimiques. Quoi qu'il en soit, à l'origine des êtres qui ont vie, nous voyons apparaître des cellules, et dans l'intimité de leurs tissus nous retrouvons, comme éléments organiques, des cellules; plus loin des germes de cellules.

Dans ces cellules ou dans leurs intervalles, nous observons des productions inertes : aliments, excrétions, matières emmagasinées.

C'est la cellule, ce sont ses germes qui proviennent de la vie, qui vivent, transmettent la vie et meurent. Les substances qui sont contenues ou qui entourent ces appareils sont des accidents subordonnés, des produits rejetés par l'organisation ou destinés à son usage, mais étrangers à la vie.

Tout être organisé naît d'un germe; toute plante d'une graine; tout animal d'un œuf; le physiologiste n'a jamais vu une cellule naître, sinon par l'intermédiaire et comme produit d'une cellule mère.

Le chimiste n'a jamais rien fabriqué, qui, de près ou de loin, fût susceptible de l'apparence même de la vie. Tout ce qu'il a formé dans son laboratoire appartient à la matière brute; dès qu'il touche à la vie et à l'organisation, il est désarmé.

Ainsi, depuis un siècle :

Les éléments empiriques de la matière ont été reconnus et séparés; leurs combinaisons ont été multipliées à l'infini;

Les forces physiques ont été ramenées à une même cause, le mouvement; et on les a transformées à volonté l'une en l'autre.

Cependant,

La nature intime de la matière nous est-elle connue? Non.

La nature de la force qui règle le mouvement des astres et ceux des atomes nous est-elle connue? Non.

La nature du principe de vie nous est-elle connue? Non.

A quoi sert donc la science? quelle est la différence entre le savant et l'ignorant?

Dans de telles questions, l'ignorant croit volontiers tout savoir; le savant est sûr de tout ignorer. L'ignorant n'hésite point à tout nier; le savant a le droit et le courage de tout croire. Il touche du doigt l'abîme qui le sépare de tous ces grands mystères; l'attraction universelle qui commande la matière brute; la vie qui est la source de l'organisation et de la pensée.

Il sent que des connaissances de cet ordre viennent de plus loin que lui, s'en vont au delà et remontent plus haut.

Non, la vie ne commence pas et ne finit pas sur la terre, et si nous n'étions pas convaincus que Faraday ne repose pas tout entier sous une froide pierre, si nous ne pensions que son intelligence assiste à cette scène et sympathise avec les nôtres, et que sa belle âme nous contemple, nous ne serions pas réunis dans cette enceinte, vous pour honorer sa mémoire, moi pour lui rendre encore une fois un pieux témoignage d'affection, d'admiration et de respect.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur les bases oxygénées. — Sur un homologue et un isomère de la choline, par M. Ad. WURTZ.

J'ai fait voir, il y a quelque temps, que le glycol chlorhydrique, en fixant la triméthylamine, donne le chlorhydrate d'une base qui est identique avec la névrine qu'on peut retirer du cerveau. L'identité de cette base avec la choline, que M. Strecker a retirée du foie, ayant été démontrée, je pense qu'il est convenable de conserver à la base dont

il s'agit le nom choisi par le chimiste qui l'a découverte le premier. Je remplacerai donc le nom de *névrine* par celui de *choline*.

La triéthylamine réagit aisément sur le glycol chlorhydrique.

En chauffant au bain-marie le mélange des deux corps en proportions équivalentes, la combinaison s'accomplit, et l'on obtient, après le refroidissement, une masse saline parfaitement incolore; c'est le chlorure d'hydroxéthylène-triéthylammonium :

$$(C^2H^5)^3Az + C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^2H^4OH\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}Az.Cl$$

Triéthylamine.	Glycol chlorhydrique.	Chlorhydrate d'hydroxéthylène-triéthylammonium.

Ce sel est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en beaux prismes striés. Il forme avec le chlorure de platine un sel double très-bien cristallisé, qui renferme :

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^4.OH\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}Az.Cl\right]^2 + PtCl^4 \text{ (1).}$$

Le chloraurate d'hydroxéthylène-triéthylammonium, moins soluble que le chloroplatinate, se dépose de l'eau bouillante sous forme de magnifiques lames d'un jaune d'or. Ce sel renferme :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4.OH\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}Az.Cl,AuCl^3 \text{ (2).}$$

L'hydrate d'hydroxéthylène-triéthylammonium,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4.OH\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}Az.OH = C^8H^{21}AzO^2$$

est évidemment un homologue de la choline, $C^5H^{15}AzO^2$. La théorie prévoit un certain nombre d'isomères de cette dernière base. Parmi ces isomères, je n'ai voulu en préparer qu'un seul, savoir : l'hydrate d'hydroxamylène-ammonium,

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{10}.OH\\H^3\end{matrix}\right\}Az.OH = C^5H^{15}AzO^2.$$

Le chlorure correspondant à cet hydrate prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur de l'amylglycol chlorhydrique. Mais ce n'est pas

(1) Analyse :

	I.	II.	Théorie.
Platine	28,28	27,66	28,06

(2) Analyse :

	I.	II.	Théorie.
Carbone	19,94	»	19,81
Hydrogène	4,43	»	4,12
Or	40,49	40,25	40,53

le seul produit de cette action qui donne naissance en même temps au chlorhydrate de la base valérylique correspondante, c'est-à-dire de la base qui résulte de la déshydratation de la précédente.

De l'amylglycol chlorhydrique, préparé d'après la méthode de M. Carius, a été chauffé au bain-marie avec un excès d'ammoniaque en solution. On a obtenu un liquide épais qui a été évaporé au bain-marie. Quelques cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque s'étant séparés au sein de la liqueur sirupeuse, celle-ci a été dissoute dans l'alcool absolu, et la solution alcoolique a été additionnée d'une solution concentrée de chlorure de platine. Après filtration, la liqueur a été abandonnée à l'évaporation spontanée.

Elle a laissé déposer d'abord des croûtes cristallisées du chloroplatinate de la base valérylique. Ce chloroplatinate a été purifié par plusieurs cristallisations successives. On peut l'obtenir en cristaux assez volumineux, d'un orangé foncé, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Il renferme $(C^5H^{11}Az,HCl)^2,PtCl^4$ (1). Ce chloroplatinate est isomérique avec celui de vinyltriméthylammonium.

Le chloroplatinate d'hydroxamylène-ammonium cristallise, en dernier lieu, par l'évaporation spontanée de la solution platinique. Il se dépose encore du sein de la liqueur devenue très-épaisse.

Purifié par plusieurs cristallisations, il forme des cristaux d'un rouge orangé très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il renferme

$$(C^5H^{14}AzO.Cl)^2,PtCl^4 \ (2).$$

Ce sel est isomérique avec le chloroplatinate de choline.

Lorsqu'on ajoute un excès de potasse très-concentrée au chlorhydrate sirupeux qui donne ces sels de platine, il se sépare un liquide oléagineux épais. Le tout étant soumis à la distillation, il passe une base avec les vapeurs d'eau. Elle se sépare du liquide alcalin lorsqu'on sature celui-ci avec de l'hydrate de potasse. Le liquide oléagineux décanté distille sans altération à une température variable, la plus grande partie passant entre 160 et 170°. C'est un liquide incolore,

(1) Analyse :

	I.	II.	Théorie.
Carbone	20,27	20,48	20,62
Hydrogène	4,89	4,57	4,12
Platine	33,18	33,49	33,84

(2) Analyse :

	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone	19,19	19,17	19,25	19,42
Hydrogène	4,57	4,49	4,65	4,53
Platine	31,90	31,50	»	31,70

épais, fortement alcalin, soluble dans l'eau, doué d'une odeur ammoniacale.

Le résidu du liquide oléagineux, séparé par la potasse caustique, et qui ne distille point, se concrète, après le refroidissement, en une masse cristalline.

Ces deux corps sont sans doute les bases qui correspondent aux deux derniers sels de platine, je les décrirai dans un mémoire détaillé.

Recherches sur les bases oxygénées : action du glycol chlorhydrique sur la toluidine, par M. Ad. WURTZ.

Ayant décrit, dans des communications antérieures, l'action du glycol chlorhydrique sur l'ammoniaque, sur la triméthylamine, sur la triéthylamine, celle de l'amylglycol chlorhydrique sur l'ammoniaque (1), il me reste à faire connaître l'action qu'exerce le glycol chlorhydrique sur les bases aromatiques comme l'aniline et la toluidine. Tel est le sujet de ce travail, qui termine la série des recherches que j'ai entreprises sur la formation artificielle de bases oxygénées.

I. Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange d'aniline et de glycol chlorhydrique, on obtient une liqueur épaisse, colorée. Traitée par l'eau, elle forme une solution qui donne, avec le chlorure de platine concentré, un précipité cristallin jaune-orangé. Ce sel est très-peu stable et ne peut pas être analysé. Il noircit rapidement.

Si l'on chauffe le mélange d'aniline avec un excès de glycol chlorhydrique de 195 à 218°, au bain d'air, on obtient, après le refroidisse-

(1) Le chlorhydrate sirupeux formé par l'action de l'ammoniaque sur l'amylglycol chlorhydrique étant traité par la potasse et distillé, il passe une base ammoniacale qui bout vers 160°. Cette base est oxygénée ; elle renferme :

$$C^5H^{13}AzO = \left.\begin{matrix} C^5H^{10}.OH \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Elle forme un sel de platine parfaitement cristallisé, qui a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule :

$$(C^5H^{13}AzO,HCl)^2.PtCl^4.$$

	Expérience.	Théorie.
Carbone	19,89	19,42
Hydrogène	4,61	4,53
Platine	31,65	31,87

Ce sel est donc isomérique avec le chloroplatinate de choline ; mais la base libre diffère par une molécule d'eau de la choline que M. Strecker a retirée de la bile de porc. Quant au résidu non volatil et qui demeure avec la potasse sous forme d'une masse concrète, il est soluble dans l'éther, et la solution laisse, après l'évaporation, un résidu épais, très-alcalin, mais avec lequel il a été impossible de préparer un sel de platine défini.

ment, une liqueur brune. En reprenant celle-ci par l'eau, on a, après filtration, une solution qui précipite abondamment par le chlorure de platine.

Les précipités n'offrent pas une teinte d'un jaune pur. On les purifie en les décomposant par l'hydrogène sulfuré, et précipitant de nouveau par le chlorure de platine les solutions convenablement concentrées. Ces précipités n'offrent pas une composition constante; plusieurs échantillons analysés ont donné de 23,65 à 26,66 p. $^0/_0$ de platine; ils renferment donc un mélange de sels. Dans une préparation, on a chauffé pendant quelques heures, à 210°, 10 grammes de glycol chlorhydrique avec 4 grammes d'aniline, et l'on a obtenu, en traitant la solution aqueuse par le chlorure de platine, un chloroplatinate qui a été décomposé deux fois par l'hydrogène sulfuré et régénéré deux fois. Le troisième précipité platinique, d'un jaune pur, ayant été séché dans le vide, a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent sensiblement avec la formule :

$$(C^{12}H^{18}O^2Az.Cl)^2,PtCl^4 \ (1).$$

Le chlorure organique que renferme ce chloroplatinate est :

$$C^{12}H^{18}O^2Az,Cl.$$

Si les analyses indiquées ci-dessous ne sont le fait d'une coïncidence fortuite, on peut exprimer sa constitution par la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (C^2H^4.OH)' \\ (C^2H^4.OH)' \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az.Cl,$$

et son mode de formation par l'équation :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + 3C^2H^4 \left\{\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^4.OH \\ C^2H^4.OH \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az.Cl + 2HCl + H^2O.$$

II. La toluidine cristallisant facilement, j'ai pensé que les bases résultant de l'action du glycol chlorhydrique sur ce corps pourraient être séparées plus aisément que dans le cas de l'aniline. J'ai réussi,

(1) Analyses :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
Carbone	34,47	34,61	34,86
Hydrogène	4,30	4,36	4,35
Platine	24,09	»	23,85

en effet, à isoler trois bases qui se forment lorsqu'on chauffe le glycol chlorhydrique avec la toluidine. L'une d'elles est la vinyltoluidine,

$$C^9H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Les deux autres offrent une composition plus complexe; elles ne renferment plus le radical toluyle C^7H^7, ou méthyle-phényle $C^6H^4.CH^3$, mais le radical C^7H^5, toluényle, qui diffère du premier par H^2, enlevés sans doute au groupe méthyle. L'une contient, indépendamment du toluényle, deux groupes vinyliques; l'autre un groupe hydroxéthylène et un groupe vinyle. Les chlorhydrates de ces deux bases sont donc représentés par les formules :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az,HCl \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ (C^2H^4.OH)' \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az,HCl.$$

La solution de ce dernier chlorhydrate offre une magnifique fluorescence verte. Cette circonstance, jointe à la complication même de ces bases, qui offrent plus d'un trait de ressemblance avec les bases naturelles, m'a engagé à persévérer dans ces recherches longues et ingrates.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures dans un bain d'air, à 220 ou 225°, un mélange de toluidine et de glycol chlorhydrique dans le rapport de 1 à 3 molécules, on obtient une liqueur épaisse brune, quelquefois noire. L'eau ne la dissout qu'incomplétement et en sépare une matière floconneuse, quelquefois une masse noire résineuse.

Lorsque l'on agite le tout avec de l'éther, celui-ci se colore et se charge d'une quantité variable de vinyltoluidine, dont une partie se sépare quelquefois à l'état pulvérulent. On peut dissoudre cette poudre en la traitant par une grande quantité d'éther, ou mieux par la benzine. La solution éthérée abandonne par l'évaporation des cristaux colorés de la même base. On les purifie facilement par compression, lavage avec une petite quantité d'éther, cristallisation dans la benzine. Purs, les cristaux sont parfaitement incolores, prismatiques, fusibles de 189 à 191° en un liquide qui se concrète de nouveau à 183°. Ils sont entièrement insolubles dans l'eau. Ils se dissolvent dans les acides sulfurique et chlorhydrique moyennement concentrés. L'eau précipite de ces solutions la base inaltérée. Celle-ci est donc un alcaloïde très-faible. Elle forme néanmoins un chloroplatinate défini, qui se sépare sous forme d'un précipité jaune lorsque l'on ajoute du chlo-

rure de platine à la solution chlorhydrique. Ce chloroplatinate renferme :

$$(C^9H^{11}Az,HCl)^2,PtCl^4 \text{ (1)}.$$

La base elle-même a pour composition :

$$C^9H^{14}Az \text{ (2)}.$$

La vinyltoluidine se forme aussi lorsque l'on chauffe la toluidine avec son poids de bromure d'éthylène de 195 à 205°. La base bromméthylée,

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^2H^4Br \\ H \end{matrix}\right\}Az,$$

qui serait le produit normal de cette réaction, se dédouble en base vinylique et en acide bromhydrique.

L'eau mère aqueuse et colorée d'où l'éther ou la benzine ont extrait la vinyltoluidine, renferme les chlorhydrates des deux bases qui ont été mentionnées plus haut. Elles y sont contenues en proportions variables. Une coloration foncée, et une fluorescence très-prononcée de la solution aqueuse étendue indiquent l'abondance de la base oxygénée :

$$C^{11}H^{13}AzO = \left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ (C^2H^4.OH)' \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}Az.$$

Dans quelques-unes de mes préparations le chloroplatinate de cette base a été obtenu, dans un état de pureté satisfaisant, après avoir été décomposé trois fois par l'hydrogène sulfuré. Les précipités platiniques, qui sont d'abord d'un jaune brun, deviennent finalement d'un beau jaune, et lorsqu'on les décompose par l'hydrogène sulfuré, après les avoir délayés dans l'eau, la solution séparée du sulfure de platine est jaune et présente une magnifique fluorescence verte. Évaporée dans le vide, elle finit par se prendre en une masse cristalline colorée.

Ces cristaux se dissolvent dans l'alcool et se séparent sous forme de mamelons d'un jaune brunâtre, lorsqu'on verse une couche d'éther

(1) Analyse :

	Expérience.	Théorie.
Platine	29,20	29,05

(2) Analyses :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	81,31	81,20
Hydrogène	8,78	8,27
Azote	10.72	10,53

au-dessus de la solution alcoolique concentrée qui est d'un jaune brun. Les cristaux renferment :

$$C^{11}H^{13}AzO,HCl \text{ (1).}$$

Ils sont très-solubles dans l'eau. La solution aqueuse concentrée est d'un jaune brun et douée d'un pouvoir colorant intense; plus étendue, elle est jaune; très-étendue, elle présente de beaux reflets verts.

Traitée par l'ammoniaque, la solution se trouble et laisse déposer peu à peu des gouttelettes qui se rassemblent en un liquide oléagineux vert. Exposée quelques jours au contact de l'air, cette matière, qui est sans doute la base libre, prend une teinte bleue.

Lorsqu'on laisse tomber de la vapeur de brome dans une solution de ce chlorhydrate, elle se trouble et il se sépare un corps rouge, sous forme de petites gouttes qui se concrètent bientôt en une substance jaune insoluble, très-riche en brome. La liqueur absorbe ainsi une quantité notable de brome, sans cesser d'être neutre.

Lorsque l'on expose le chlorhydrate sec dans une atmosphère saturée de vapeurs de brome, il se convertit en un liquide rouge foncé, qui se prend en une masse cristalline d'un rouge orangé, après avoir séjourné pendant 24 heures au-dessus d'un vase renfermant de la chaux.

On a trouvé, dans une expérience, que 100 parties de chlorhydrate avaient absorbé 163 parties de brome, pour former les cristaux rouges. Une absorption de 4 atomes de brome correspondrait à 152 parties; mais après un séjour prolongé dans une atmosphère desséchée par la chaux, la masse cristalline rouge dont il s'agit avait perdu une certaine quantité de brome.

La solution du chlorhydrate donne avec l'iodure iodé de potassium un précipité brun.

Cette faculté d'absorber le brome ou l'iode est due sans doute à l'état de non-saturation des groupes organiques que renferme la base dont il s'agit.

Lorsqu'on verse une solution de chlorure de platine dans une solution, même étendue, du chlorhydrate fluorescent, on obtient un précipité d'un jaune pur qui présente, sous le microscope, la forme d'a-

(1) Analyse :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	62,22	62,41
Hydrogène	6,69	6,62

mas cristallins dont les bords sont marqués par de petites aiguilles courtes. Ce sel renferme :

$$(C^{11}H^{13}AzO.HCl)^2PtCl^4 \text{ (1)}.$$

Le chlorhydrate fluorescent ayant été traité par un grand excès d'acide iodhydrique, on a obtenu, par l'évaporation, des cristaux moins solubles que le chlorhydrate, qui ont été purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante. Ils se sont déposés sous forme de paillettes d'un jaune d'or, solubles dans l'eau. La solution jaune n'était pas fluorescente. Traitée par le nitrate d'argent, elle a donné un nitrate soluble et très-fluorescent. L'iodhydrate renferme :

$$C^{11}H^{13}AzO,HI \text{ (2)}.$$

Le chlorhydrate fluorescent qui vient d'être décrit n'est pas le seul produit soluble de la réaction du glycol chlorhydrique sur la toluidine. Il se forme en même temps le chlorhydrate de la base divinylique correspondante. Lorsque l'on soumet le mélange de ces chlorhydrates à plusieurs précipitations frationnées avec le chlorure de platine, on parvient à les séparer, le chloroplatinate de la base divinylique se séparant le premier. Pur, ce chlorure double, qui offre une couleur plus fauve que le chloroplatinate de la base fluorescente, donne une solution incolore lorsqu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Le chlorhydrate ainsi obtenu se sépare du sein de l'alcool absolu en croûtes cristallines incolores, ou présentant une légère teinte jaunâtre. L'ammoniaque sépare de sa solution aqueuse des gouttelettes

(1) Les analyses suivantes se rapportent à un grand nombre d'échantillons qui ont été purifiés, comme il a été dit plus haut, par plusieurs décompositions par l'hydrogène sulfuré et précipitations par le chlorure de platine :

						Théorie.
Carbone	34,56	34,33	34,85	»	»	34,64
Hydrogène	3,89	3,91	3,96	»	»	3,67
Azote	4,14	»	»	»	»	3,67
Platine	26,17	26,28	26,27	26,20	26,24	25,85
	25,53	25,53	25,59	25,96	»	»

(2) Analyse :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	42,47	43,56
Hydrogène	4,86	4,62
Iode	43,39	41,91

Le petit excès d'iode provient sans doute de la formation d'une petite quantité de la base iodéthylée

$$\left.\begin{matrix} C^7H^6 \\ C^2H^4I \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az.$$

oléagineuses incolores. Exposé dans une atmosphère chargée de vapeur de brome, le chlorhydrate se convertit en un liquide rouge, lequel se concrète, au-dessus d'un vase renfermant de la chaux, en une masse cristalline d'un rouge de rubis; 100 parties de chlorhydrate ont absorbé 252 parties de brome. Théorie : pour Br^6, 248 parties, et pour Br^4, 165 parties.

La composition de ce chlorhydrate est exprimée par la formule :

$$C^{11}H^{11}Az,HCl = \left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az,HCl \ (1).$$

Il renferme 1 molécule d'eau de cristallisation qui se dégage à 100°. Sa solution aqueuse donne, avec le chlorure de platine, un précipité qui se présente sous le microscope en longues aiguilles.

Ce chloroplatinate est très-peu soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer en aiguilles déliées d'un jaune fauve, après la dessiccation. Sa composition est exprimée par la formule :

$$(C^{11}H^{12}AzCl)^2PtCl^4 \ (2).$$

Les bases que je viens de décrire ne sont pas à proprement parler des dérivés de la toluidine; elles ne renferment point le groupe toluyle C^7H^7, mais bien le groupe toluényle C^7H^5 formé par la réduction du précédent :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az. \qquad \left.\begin{matrix} C^7H^5 \\ C^2H^3 \\ C^2H^4.OH \end{matrix}\right\} Az.$$

Divinyltoluénylamine. — Vinylhydroxéthylène-toluénylamine.

Un fait que j'ai constaté à plusieurs reprises peut rendre compte de cette réduction.

Le liquide coloré et épais qui résulte de l'action de la toluidine sur

(1) Analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
Carbone	68,38	68,42	68,21
Hydrogène	6,67	6,26	6,20
Azote	7,28	»	7,24
Chlore	18,27	»	18,35

(2) Analyse :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
Carbone	36,03	»	36,34
Hydrogène	3,40	»	3,31
Platine	26,99	26,8	27,17

le glycol chlorhydrique renferme du chlorure d'éthyle et du chlorure d'éthylène formés en vertu de réactions secondaires, qu'on peut exprimer par les équations suivantes :

$$C^2H^5ClO + H^2 = C^2H^5Cl + H^2O.$$

Chlorhydrine du glycol. — Chlorure d'éthyle.

$$C^2H^5ClO + HCl = C^2H^4Cl^2 + H^2O.$$

Chlorure d'éthylène.

L'hydrogène qui intervient dans la formation du chlorure d'éthyle est emprunté sans doute au groupe toluyle C^7H^7. Quant à l'acide chlorhydrique qui figure dans la seconde équation, il est mis en liberté dans la réaction de 3 molécules de glycol chlorhydrique sur une seule molécule de toluidine. La liqueur qui résulte de cette réaction est toujours acide.

Synthèse de l'acide naphtaline-carboxylique, par M. EGHIS, d'Odessa.

M. Ad. Wurtz a fait connaître, il y a peu de temps, une nouvelle synthèse des acides aromatiques qui consiste à faire réagir l'éther chloroxycarbonique en présence de l'amalgame de sodium sur les dérivés monobromés des hydrocarbures aromatiques. D'après ce procédé il a réussi à substituer le brome par le groupe (CO^2H).

Il était probable que les dérivés bromés de la naphtaline devaient subir la même réaction et, engagé par M. Wurtz, j'ai commencé un travail dans cette direction. Je suis heureux de pouvoir communiquer à la Société quelques résultats de mes recherches.

120 grammes de naphtaline monobromée (préparée par le procédé de M. Glaser) (1) bouillant à 276-278°, 60 grammes d'éther chloroxycarbonique et 2,3 kilogrammes d'amalgame de sodium (un pour cent de sodium) ont été chauffés pendant plusieurs heures de 105 à 110° dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant.

Après la disparition du liquide, la masse poreuse a été épuisée par l'éther, lequel a laissé après distillation un liquide brun. En décomposant celui-ci par la potasse alcoolique et traitant le produit ainsi obtenu par l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu un précipité floconneux, qui, après avoir été lavé à l'eau froide et cristallisé plusieurs fois dans l'eau bouillante, se présente sous la forme des petites aiguilles blan-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. v, p. 365 (1866).

ches. Elles se dissolvent très-facilement dans l'alcool et dans l'éther, sont assez solubles dans l'eau bouillante et très-peu solubles dans l'eau froide; leur point de fusion est à 160°. L'analyse m'a donné les nombres suivants :

	Théorie.	Expérience.	
		I.	II.
C^{11}	76,74	76,57	76,32
H^8	4,65	4,87	4,94
O^2	18,61	»	»

Ce corps doit avoir la composition $C^{11}H^8O^2$ ou $C^{10}H^7(CO^2H)$ et sa formation peut être expliquée par l'équation suivante :

$$C^{10}H^7Br + CO\begin{cases}O.C^2H^5\\Cl\end{cases} + Na^2 = NaCl + NaBr + C^{10}H^7,CO^2(C^2H^5).$$

M. A. W. Hofmann a obtenu (1) un acide de la même composition en partant du cyanure de naphtyle préparé au moyen de l'oxalate de naphtylamine. Cet acide, que M. W. Hofmann a nommé *acide ménaphtoxylique* paraît être identique avec celui que j'ai préparé. M. V. Merz, d'un autre côté, a décrit un acide (2) de cette composition préparé par la décomposition du cyanure de naphtyle provenant du sulfonaphtylate de potassium. Cet acide est fusible à 140° pendant que celui de M. Hofmann et le mien fondent à 160°.

Outre cet acide, j'ai obtenu une grande quantité de gaz formés d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, ainsi que du mercure-naphtyle déjà préparé par MM. Otto et Mœries (3), fondant à 243° et cristallisant sous la forme de petites tablettes.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Wurtz.

Action de l'anhydride sulfurique sur le perchlorure de carbone, par M. P. SCHUTZENBERGER.

L'anhydride sulfurique se dissout dans le tétrachlorure de carbone CCl^4; la masse s'échauffe légèrement en prenant une teinte jaunâtre. Dès le début, elle dégage une forte odeur de chloroxyde de carbone. Chauffée au bain-marie vers 50 ou 60°, elle bout en donnant lieu à un dégagement très-régulier d'oxychlorure de carbone que l'on peut recueillir sur le mercure ou dans des dissolvants appropriés. Lorsque le dégagement de gaz a cessé, si l'on élève la température du bain-

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. x, p. 480 (1868).
(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 335.
(3) *Bullet. de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. x, p. 476.

marie ou si l'on chauffe à feu nu, il distille un liquide bouillant vers 72°, qui n'est autre chose que l'excès de chlorure de carbone, puis la température d'ébullition atteint brusquement 130°, température à laquelle presque tout le contenu de la cornue passe, en laissant un résidu faible d'acide sulfurique hydraté.

Le produit liquide bouillant à 130° se décompose par l'eau en acide sulfurique et acide chlorhydrique; il est incolore, fortement fumant à l'air, d'une odeur irritante rappelant les chlorures des métalloïdes. Il a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$S^2O^5Cl^2 = \begin{matrix} SO^2,Cl \\ SO^2,Cl \end{matrix} \Big\rangle O.$$

D'après ces résultats, cet oxychlorure de soufre serait identique avec le produit obtenu par H. Rose dans l'action de l'anhydride sulfurique sur le semichlorure de soufre S^2Cl^2. Il s'en distingue cependant : 1° par le point d'ébullition, 130°, au lieu de 145° donné par H. Rose; 2° par la manière dont il est attaqué par l'eau. Suivant Rose, l'oxychlorure $S^2O^5Cl^2$ tombe au fond de l'eau et se décompose seulement au bout d'un certain temps. Le produit dérivé de la réaction de Cl^4C sur S^2O^6 est brusquement et immédiatement décomposé par l'eau. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'impuretés dans le produit de M. Rose, qui peut rester mélangé à des traces de semichlorure de soufre. Reste l'écart du point d'ébullition. Un examen plus approfondi montrera s'il y a identité ou isomérie entre les deux corps.

Quoi qu'il en soit, l'action de l'anhydride sulfurique sur le tétrachlorure de carbone peut être formulée

$$S^2O^6 + CCl^4 = CCl^2O + S^2O^5Cl^2.$$

J'ai utilisé la facile production de grandes quantités d'oxychlorure de carbone, pour vérifier les résultats si intéressants publiés par M. Harnitz Harnitzsky touchant la synthèse de l'acide benzoïque avec le benzol. Ces résultats ont été l'objet de doutes émis par les expérimentateurs qui avaient cherché à les reproduire.

Le chloroxyde de carbone a été dirigé dans deux flacons laveurs contenant de la benzine pure. Le premier en renfermait très-peu et était surtout destiné à arrêter l'oxychlorure de soufre $S^2O^5Cl^2$. Il n'arrivait donc dans le second que du gaz phosgène qui s'y dissolvait. La benzine chargée d'oxychlorure a été chauffée pendant 12 heures jusqu'à 150°. A l'ouverture des tubes on constate l'absence de pression; l'odeur de l'oxychlorure de carbone n'a pas disparu. Le liquide,

agité avec de la potasse, s'échauffe avec production de chlorure de potassium et de carbonate de potasse. Je n'ai pu constater dans la solution aucune trace d'acide benzoïque. Si, au lieu de faire réagir sur la benzine le gaz phosgène pur, on emploie le mélange de tétrachlorure de carbone et d'anhydride sulfurique, qui peut être considéré comme de l'oxychlorure de soufre $S^2O^5Cl^2$, de l'oxychlorure de carbone $COCl^2$ et du chlorure de carbone CCl^4, on obtient du sulfobenzol en assez forte proportion, du chlorure de sulfuryle, de l'acide chlorhydrique et une certaine quantité d'acide benzoïque qui cristallise après concentration du liquide aqueux obtenu par le traitement du produit de la réaction par l'eau.

Ces expériences, concordant avec celles de M. Berthelot, établissent donc que la benzine et le gaz phosgène pur sont sans action. Il paraîtrait cependant que dans certaines conditions, en présence notamment du chlorure $S^2O^5Cl^2$ et du chlorure de carbone, il peut se former de petites quantités d'acide benzoïque qui dérivent évidemment de la benzine et de l'oxychlorure.

J'ajouterai que, par l'action du composé platinique $(CO)^3Pt^2Cl^4$ sur la benzine à 200°, j'ai également constaté la formation de l'acide benzoïque en petites quantités. Il resterait donc à chercher les conditions réelles du phénomène décrit par M. Harnitsky, phénomène qui, d'après mes résultats, ne semble pas absolument impossible à réaliser.

Synthèse de glucosides, par M. SCHUTZENBERGER.

La production des dérivés acétiques du sucre, de la glucose, de la lactine et de la mannite, au moyen de l'anhydride acétique, est un premier pas de fait vers la synthèse des glucosides. A vrai dire, ces dérivés sont eux-mêmes de véritables glucosides, et l'on peut espérer que, par des doubles décompositions convenablement dirigées, on arrivera à la synthèse des produits naturels connus sous le nom de glucosides, ou tout au moins de corps analogues et voisins.

Les expériences décrites dans cette note ont été dirigées dans cette voie et sont de nature à établir l'exactitude des prévisions théoriques.

1° J'ai cherché à obtenir un composé analogue à la salicine par l'action de la glucose acétique sur la saligénine sodée. J'ai employé successivement la glucose triacétique, la glucose diacétique, la saccharose diacétique ($C^{24}H^{20}AzO^{22}$); la saligénine sodée ($C^{14}H^{13}NaO^3$) était préparée par l'action prolongée du sodium sur une solution de saligénine sèche dans le benzol. Le précipité obtenu, filtré et lavé à la

benzine, était chauffé entre 100 et 120° avec le dérivé acétique, en présence soit de la benzine, soit de l'alcool absolu. On pouvait supposer que l'acétyle, le sodium avec une quantité convenable d'oxygène, s'uniraient pour former de l'acétate de sodium, et que les deux résidus de la glucose et de la saligénine se combineraient pour constituer un glucoside.

L'expérience n'a vérifié qu'en partie cette manière de voir. On trouve, en effet, la réaction terminée, une certaine proportion d'acétate de sodium, ainsi qu'un composé soluble dans l'eau, précipitable par l'acétate de plomb basique et susceptible de se dédoubler facilement, par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, en glucose qui réduit les solutions cupropotassiques et en salirétine, tandis que le produit primitif ne réduisait pas; mais la plus grande partie de la masse mise en réaction subit une transformation d'un autre ordre. L'acétyle du dérivé acétique de la glucose prend la place du sodium et réciproquement. On obtient donc, à côté du glucoside, une grande quantité de salirétine acétique insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et l'alcool, et le sel de soude d'un acide analogue à l'acide glucosique. Ce sel de soude est très-soluble dans l'eau, insoluble dans la benzine et l'alcool absolu. La réaction étant effectuée dans la benzine ou l'alcool absolu, on trouve : 1° un liquide qui renferme de la salirétine acétique et le glucoside formé, plus de l'acétate de soude dans le cas de l'alcool employé comme véhicule; 2° un dépôt amorphe très-soluble dans l'eau, formé du sel glucique seul, si l'on s'est servi d'alcool ou d'un mélange de sel glucique, et d'acétate de sodium si c'est la benzine qui a servi de véhicule.

Quant au glucoside, on le retire en évaporant à sec la solution benzinique ou alcoolique.

Le résidu est traité par l'eau qui laisse la salirétine acétique; le liquide aqueux est ensuite précipité par le sous-acétate de plomb. Le précipité, bien lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; on filtre et on évapore dans le vide. Il reste une masse amorphe, jaunâtre, cassante, soluble dans l'eau et l'alcool, et facilement décomposable par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, en glucose et en salirétine.

Avec un mélange de saccharose diacétique, de saligénine sodée et d'alcool absolu chauffé en vase ouvert pendant une heure, et en opérant comme il a été dit plus haut, on a recueilli une petite quantité de glucoside et d'acétate de soude, beaucoup de salirétine acétique et de sel glucique.

Le glucoside a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 0,361 ; acide carbonique, 0,843 ; eau, 0,175, équivalant à : Carbone, 63,68 ; hydrogène, 5,4.

II. Matière, 0,266. Employé, 12^{cc} d'une liqueur de Fehling valant 0^{gr},06 de sucre pour 10^{cc}. Ce qui correspond à 26 p. $^0/_0$ de sucre.

III. Matière, 0,275. Employé, 12^{cc},5 d'une solution de cuivre valant 0^{gr},075 de sucre. Ce qui correspond à 27,2 p. $^0/_0$ de sucre.

Je ne chercherai pas à déduire une formule de ces nombres, pas plus que d'autres analyses faites sur des produits analogues ; en effet, il n'est nullement prouvé que le composé ainsi isolé représente un produit unique et défini. La seule conclusion certaine à en tirer, c'est que, dans les conditions de l'expérience, il se forme des glucosides dédoublables en glucose et salirétine.

La salirétine acétique, bouillie avec de la soude, se dédouble en salirétine et acétate de sodium.

Pour 0,877 de matière, elle exige 3^{cc},3 d'une solution normale de soude à 1 équivalent par litre, ce qui correspond à 16 p. $^0/_0$ d'acétyle ; la formule $C^{14}H^{11}AO^2$ en exige 16,9.

Elle se présente sous forme d'une masse amorphe, jaunâtre, cassante, fusible dans l'eau bouillante et tout à fait insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. On l'obtient également par l'action de l'anhydride acétique sur la salirétine.

Je m'arrêterai quelques instants au sel de soude glucique obtenu avec la saccharose diacétique.

Il reste sous forme d'une masse jaune, amorphe, cassante lorsque la réaction s'est effectuée au sein de l'alcool absolu. Ce sel est un *peu* soluble dans l'alcool absolu bouillant et se dépose par refroidissement sous forme de petits cristaux blancs. L'alcool à 86° en dissout davantage à chaud, mais alors il se sépare sous forme sirupeuse ; il est très-soluble dans l'eau et même déliquescent, d'une saveur salée, sans réaction alcaline.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 0,5455 ; acide carbonique, 0,803 ; eau, 0,2645.

II. Matière, 0,379 ; sulfate de soude, 0,091. D'où on calcule p. $^0/_0$: Carbone, 40,0 ; hydrogène, 5,49 ; sodium, 7,7.

Ces nombres cadrent assez bien avec la formule $C^{12}H^{10}NaO^{10}$, qui exige : Carbone, 41,6 ; hydrogène, 5,49 ; sodium, 6,6.

On isole l'acide en précipitant la solution du sel de soude par l'acétate de plomb basique, qui ne doit pas être employé en excès, car il redissoudrait le précipité. Celui-ci, lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré et le liquide filtré est évaporé dans le vide. On obtient

ainsi un sirop d'une saveur fortement acide. Cet acide, qu'on pourrait appeler saccharique, se rapproche de l'acide glucique sans être cependant identique. En résumé, la méthode de synthèse d'un glucoside saligénique employée ci-dessus est peu avantageuse. J'ai cherché à y substituer un procédé un peu différent, en remplaçant la saligénine sodée par le précipité plombique obtenu avec l'acétate basique de plomb.

Ce précipité, chauffé à 100° avec la glucose ou la saccharose acétique, en présence de l'eau, se dissout peu à peu. Le liquide traité par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb, concentré, agité avec de l'éther qui enlève la saligénine libre, contient une proportion assez notable d'une matière incristallisable, susceptible de se dédoubler par les acides en glucose et salirétine.

J'ai cherché à contrôler ce procédé de synthèse en l'appliquant à un autre cas, par exemple à une matière colorante. La rhamnétine, complétement insoluble dans l'eau froide, obtenue par une ébullition prolongée de la rhamnégine (matière colorante glucosique de la graine de Perse) avec l'acide sulfurique étendu, a été dissoute dans une lessive étendue de potasse, employée en proportion telle qu'une partie de la matière colorante restait en suspension. Le liquide filtré a été précipité par l'acétate neutre de plomb. Le précipité, bien lavé, a été chauffé en vase clos à 140° avec une solution de saccharose diacétique. Après un certain temps, on trouve un liquide incolore contenant de l'acétate de plomb, de la glucose régénérée et de la glucose acétique non décomposée, et un dépôt jaune formé de rhamnétine libre et d'une combinaison plombique de glucoside colorant. On comprend, en effet, que si par double échange il a pu se former un semblable glucoside, celui-ci, rencontrant de l'acétate de plomb, a été précipité en totalité.

Le dépôt, bien lavé à l'eau chaude et mis en suspension dans l'eau, est traité par l'hydrogène sulfuré; on fait bouillir et l'on filtre. On obtient ainsi un liquide jaune foncé qui dépose, par refroidissement, un peu de rhamnétine. Après une seconde filtration il est clair, fortement coloré, et laisse, après évaporation au bain-marie ou dans le vide, un résidu amorphe jaune foncé, très-soluble dans l'eau, susceptible de teindre les tissus mordancés en nuances qui rappellent celles de la graine de Perse. Cette matière, très-rapprochée par ses caractères de la rhamnégine, se dédouble, comme elle, par l'ébullition avec les acides, en glucose et en rhamnétine insoluble.

Il résulte donc de mes expériences : que la synthèse de véritables

glucosides voisins par leurs propriétés des glucosides naturels, par voie de double décomposition opérée entre les glucoses acétiques et les sels de soude ou de plomb de divers principes organiques, est possible.

Il est probable qu'en variant convenablement les conditions, on arrivera à des produits mieux définis et cristallisables, identiques avec ceux que l'on rencontre dans les végétaux.

Je poursuis mes recherches dans cette direction; la présente note a pour but de m'assurer la priorité d'un travail qui me semble devoir exiger des recherches longues et assez étendues.

Deuxième mémoire sur les dérivés acétiques des sucres, par MM. SCHUTZENBERGER et NAUDIN.

Glucose et anhydride acétique. — La glucose pure et cristallisée, séchée à 110°, est facilement attaquée par l'anhydride acétique à une température voisine de 140°. La nature des produits obtenus varie avec la proportion et la concentration de l'anhydride, qui peut être mélangé avec plus ou moins d'acide hydraté.

En employant 1 partie de glucose sèche et 2 parties et demie d'anhydride, et en chauffant en vase ouvert, on a une réaction vive terminée en quelques instants; le produit sirupeux est étendu d'eau et évaporé au bain-marie jusqu'à élimination complète de l'acide acétique. Il reste une masse amorphe, brune, soluble dans l'eau, de saveur très-amère. Ce résidu, traité par la benzine bouillante, se dissout partiellement. La partie soluble dans la benzine reste après évaporation du dissolvant sous forme d'une masse amorphe, peu colorée, soluble dans l'eau, l'alcool et la benzine, de saveur amère. Elle a donné à l'analyse des nombres correspondant à la glucose triacétique.

I. Matière, 1,463; soude normale à 1 équiv. par litre nécessaire pour saturer l'acide acétique, 14c.c.,5.

II. Matière, 0,413; acide carbonique, 0,718; eau, 0,219.

III. Matière, 0,636; soude normale employée, 6c.c.,2.

Ces nombres correspondent à la formule :

$$C^6H^9(C^2H^3O)^3O^6.$$

			I.	II.	III.
C^{12}	144	47,01	»	47,44	»
H^{18}	18	5,88	»	5,88	»
O^9	144	47,07	»	»	»
	306	100,00	»	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^3$	129	42,15	42,61	»	41,91

La glucose triacétique chauffée vers 140°, seule ou en présence de l'anhydride acétique, perd de l'eau et se convertit en glucosane triacétique insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau chargée d'acide acétique.

Le résidu de l'opération précédente que la benzine refuse de dissoudre peut être purifié en le dissolvant dans l'eau, et en décolorant le liquide. La solution limpide et incolore est évaporée dans le vide; elle fournit une masse amorphe jaune clair, très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans la benzine, de saveur amère.

Ce produit séché à 110° a donné :

I. Matière, 0,979; soude normale à 1 équiv. par litre, 7c.c.,2.

II. Matière, 1,274; soude normale, 10c.c.

III. Matière, 1,204; soude normale, 9c.c.,8.

Ces nombres conduisent à la formule :

$$C^6H^{10}(C^2H^3O)^2O^6.$$

		I.	II.	III.
Acétyle p. $^0/_0$	32,58	31,62	33,75	35,0

Dans le but d'obtenir le terme saturé de la glucose et de fixer par là son degré d'atomicité comme alcool, j'ai chauffé la glucose triacétique avec un grand excès d'anhydride, à 160°, pendant 6 heures.

Le liquide versé dans l'eau donne immédiatement un précipité poisseux, épais et coloré, insoluble dans l'eau et que l'on peut débarrasser par lavages de l'excès d'acide acétique. La masse dissoute dans l'alcool est décolorée par le noir animal. Par évaporation à sec et dessiccation à 110°, on obtient un produit solide d'un jaune clair, amorphe et cassant, sans saveur prononcée.

Ce corps a donné à l'analyse les nombre suivants :

I. Matière, 0,332; acide carbonique, 0,603; eau, 0,169.

II. Matière, 1,156; soude normale à 1 équiv. par litre, 13c.c.,6.

Ces nombres réduits en centièmes conduisent à la formule :

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}.$$

			I.	II.
C^{28}	336	49,55	49,49	»
H^{38}	38	5,60	5,65	»
O^{19}	304	44,85	»	»
	678	100,00	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^8$	344	50,4	»	50,5

La glucose subit donc une déshydratation partielle, sa molécule se

double en même temps et l'on rentre ainsi dans la série du sucre de canne.

M. Fittig (1) considère toutes les substances hydrocarbonées comme des dérivés saturés de l'hydrure d'hexyle C^6H^{14}, ou plutôt d'un alcool heptatomique

$$C^6H^7(HO)^7.$$

Cet alcool, renfermant 2 atomes d'hydroxyle combinés à 1 atome de carbone, ne serait pas stable ; il se dédouble en eau et en un premier anhydride

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^5\end{matrix}\right. \text{(glucose).}$$

La glucose peut perdre de l'eau de deux manières : 1° 2 molécules se soudent en perdant 1 molécule d'eau.

$$\begin{matrix}C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^5\end{matrix}\right.\\ \\ C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^5\end{matrix}\right.\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^4\end{matrix}\right.\\ O\\ C^6H^7\left\{\begin{matrix}(HO)^4\\O\end{matrix}\right.\end{matrix} \text{(sucre de canne, lactine, etc.);}$$

2° ou bien 1 molécule de glucose perd 1 molécule d'eau :

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(HO)^5\end{matrix}\right. = H^2O + C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\O\\(HO)^3\end{matrix}\right. \text{(cellulose et isomères).}$$

Les résultats obtenus cadrent parfaitement, comme le fait remarquer M. Fittig, avec cette interprétation ; dans mon expérience, la glucose en se déshydratant se convertit en saccharose octacétique. Nous verrons plus loin que le terme saturé du sucre de canne et de la lactine est également octacétique et isomère avec le produit précédent.

N. B. Avec les produits acétiques dérivés des sucres, la détermination directe de l'acétyle ne peut se faire immédiatement avec la solution normale de soude, à cause de la production d'acide glucique.

Mais on peut facilement tourner la difficulté en chauffant à 150° avec de l'eau seule, ou mieux avec un volume mesuré de solution normale d'acide sulfurique (1 équiv. par litre). La décomposition est complète au bout de 2 heures environ.

Les dérivés acétiques de la glucose dévient tous à droite le plan de polarisation.

Sucre de canne et anhydride acétique. — La saccharose chauffée avec 1/2 partie d'anhydride et 3 à 4 parties d'acide cristallisable se dissout

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 266 (1869).

complétement. La solution additionnée d'éther fournit un précipité poisseux jaune clair. Celui-ci lavé à l'éther, séché dans le vide au-dessus de la chaux, puis à 100°, se présente sous forme d'une masse solide peu colorée, amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et la benzine, d'une saveur faiblement sucrée et un peu amère. Ce corps a donné à l'analyse :

I. Matière, 2,073 ; soude normale à 1 équiv. par litre, 6cc,1, correspondant à 12,60 p. % d'acétyle ; la formule $C^{12}H^{21}(C^2H^3O)O^{11}$ (saccharose monacétique) exige 11,2 d'acétyle.

La solution acétique et éthérée d'où s'est précipitée la saccharose monacétique, étant évaporée au bain-marie à sec jusqu'à élimination complète de l'acide acétique, laisse un résidu amorphe que l'on peut décolorer en traitant sa solution aqueuse par le noir animal. Ce nouveau dérivé est amorphe, incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 2,601 ; soude normale à 1 équiv. par litre, 22cc correspondant à 36,37 p. % d'acétyle ; la formule :

$$C^{12}H^{18}(C^9H^3O)^4O^{11}$$ (saccharose tétracétique)

exige 33,7 p. % d'acétyle. La saccharose pentacétique en exige 39,09 p. %.

Le composé analysé paraît donc être un mélange des deux produits.

Le sucre de canne chauffé avec un excès d'anhydride acétique pur est énergiquement attaqué ; la réaction une fois commencée continue d'elle-même avec un vif dégagement de chaleur. On obtient ainsi une solution d'où l'eau précipite un produit insoluble gommeux et amorphe, en tout semblable par ses caractères au corps saturé fourni par la glucose et répondant à la formule :

$$C^{12}H^{15}(C^2H^3O)^7O^{11}.$$

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 0,5265 ; acide carbonique, 0,9545 ; eau, 0,269.

II. Matière, 2,308 ; soude normale à 1 équiv. par litre, 26 cent. cubes.

Ces résultats traduits en centièmes conduisent à la formule :

$$C^{12}H^{15}(C^2H^3O)^7O^{11}.$$

			I.	II.
C^{26}	312	49,05	49,44	»
H^{36}	36	5,66	5,69	»
H^{18}	288	»	»	»
	636	»	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^7$	301	47,32	»	48,4.

En insistant encore davantage sur l'action de l'anhydride, on finit par obtenir un dérivé saturé semblable au précédent, donnant des nombres qui se rapportent à la formule

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11} \text{ (saccharose octacétique.)}$$

I. Matière, 0,373 ; acide carbonique, 0,683 ; eau, 0,198.

II. Matière, 0,939 ; soude normale à 1 équiv. par litre, 11 cent. cubes.

			I.	II.
C^{28}	336	49,55	49,94	»
H^{38}	38	5,60	5,89	»
O^{19}	304	44,85	»	»
	678	100,00	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^8$	544	50,4	»	50,37.

Lactine et anhydride acétique. — Le sucre de lait s'attaque moins énergiquement que le sucre de canne; il finit cependant par se dissoudre complétement après une ébullition prolongée en vase ouvert. La masse a aussi moins de tendance à noircir.

La solution versée dans l'eau donne un précipité visqueux presque incolore, devenant très-rapidement cassant et parfaitement solide.

L'eau mère acétique évaporée à sec laisse un résidu très-soluble et déliquescent, de saveur amère, cristallisant en grumeaux qui n'ont pas de forme appréciable.

Le produit insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique, se ramollit vers 52°. Son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à + 31°.

I. Déviation à droite sur une longueur de 10 centimètres pour une solution alcoolique contenant 9gr,68 de matière pour 100 cent. cubes = 3°, d'où $(\alpha) = 30,99$.

II. Déviation à droite sur une longueur de 20 centimètres pour une solution alcoolique contenant 2gr,180 pour 100 cent. cubes = 1°,4; d'où $(\alpha) = 32°$ (M. Grange).

Séché à 150°, ce corps a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière, 0,364 ; acide carbonique, 0,661 ; eau, 0,193.

II. Matière, 1,1565 ; soude normale à 1 équiv. par litre, 13cc,5 ; d'où la formule :

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}.$$

			I.	II.
C^{28}	336	49,55	49,52	»
H^{38}	38	5,60	5,89	»
O^{19}	304	44,85	»	»
	678	100,00	»	»
Acétyle $(C^2H^3O)^8$	344	50,4	»	50,19

Le produit soluble dans l'eau dévie également à droite le plan de polarisation de la lumière; pouvoir rotatoire trouvé $(\alpha) = 50^{\circ},1$. Déviation pour une longueur de 20 centimètres et une solution contenant 7gr,460 pour 100 cent. cubes $= 7^{\circ},5$; d'où $(\alpha) = 50,1$.

Ce produit a donné à la saponification des nombres correspondant à la formule

$$C^{12}H^{18}(C^{2}H^{2}O)^{4}O^{11}.$$

On voit que e pouvoir rotatoire diminue proportionnellement à la dose d'acétyle introduit, tant que la substance n'a pas subi de modifications moléculaires, et l'on pourrait doser l'acétyle par la déviation du plan de polarisation. Il est probable qu'en variant les conditions de l'expérience, on arriverait à obtenir tous les termes de la série, depuis le dérivé monoacétique jusqu'au terme saturé octacétique.

Recherches sur l'inuline et ses dérivés acétiques, par MM. FERROUILLAT et SAVIGNY.

Dans les travaux sur les dérivés acétiques de l'inuline, M. Schutzenberger avait observé quelques faits anormaux. Ces faits lui ont paru mériter une explication : c'est sur sa prière que nous avons repris cette question.

Il ressort de nos expériences, comme on le verra dans la suite, que les inulines provenant de plantes différentes, et notamment les inulines de dahlia (*georgina purpurea*) et d'aunée (*inula helenium*), ne se comportent pas de la même manière, quand on les soumet dans les mêmes conditions à l'action de l'anhydride acétique.

Les produits employés ont été préparés en faisant bouillir la pulpe de dahlia ou la racine d'aunée pendant une heure. Le liquide filtré a été précipité par l'acétate neutre de plomb, qui sépare une matière gommeuse. Filtré de nouveau et débarrassé du petit excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, il a été concentré à consistance convenable et abandonné à lui-même. Le dépôt d'inuline placé sur un filtre, lavé à l'eau, puis à l'alcool, a été séché à une douce température. Il se présentait alors sous forme d'une masse blanche, légère offrant tous les caractères de pureté désirables.

L'inuline de dahlia a accusé un pouvoir rotatoire de $\alpha = -26^{\circ}$ comme l'avait indiqué M. Bouchardat : l'inuline d'aunée, au contraire, nous a donné un pouvoir rotatoire $\alpha = -32^{\circ}$ (moyenne de 3 déterminations concordantes). Cette différence entre les pouvoirs rotatoires nous a conduits à étudier avec soin quelques dérivés de chacune de ces inulines.

Première expérience. — Nous avons chauffé à l'ébullition pendant un quart d'heure un mélange de 1 partie d'inuline (dahlia et aunée), 1 partie d'anhydride acétique et 2 part. d'acide acétique cristallisable.

Dans les deux cas, le produit se dissout en passant par l'état gommeux; le liquide obtenu ne précipite pas par l'eau : mais avec l'éther il donne un dépôt pâteux, jaune clair et amorphe. Bien lavé à l'éther jusqu'à élimination complète de l'acide acétique libre, ce dérivé, séché à 100°, se présente sous la forme d'une masse solide amorphe, jaune clair, d'une saveur amère, très-soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. La saponification de ces deux composés qui sont les premiers termes que nous ayons pu obtenir, nous a fourni :

	Aunée.			Dahlia.	
	I	II.	III.	I.	II.
Matière	3gr,773	1,198	0,664	0,706	1,944
Soude à 1 équivalent par litre saturée par l'acétyle	26cc,5	8cc,1	4,cc7	5cc	13,4
Acétyle pour 100	30,20	29,08	30,43	30cc,45	29,63

Ces nombres correspondent à 1 atome 1/2 d'acétyle pour la formule $G^6H^{10}O^5$, et conduisent à doubler la formule de l'inuline qui devient $C^{12}H^{20}O^{10}$, celle du dérivé acétique étant alors $G^{12}H^{17}(A)^3O^{10}$.

La seule différence entre ces premiers dérivés des 2 inulines consiste dans leur pouvoir rotatoire.

Pour l'inuline de dahlia $\alpha = -20°$, la diminution de 6° s'explique par l'introduction de 30 p. $^0/_0$ d'acétyle dans la molécule.

Pour le dérivé isomère de l'inuline d'aunée $\alpha = -32°$.

Deuxième expérience. — Nous avons chauffé dans un ballon ouvert une partie d'inuline (dahlia et aunée) et 2 parties d'anhydride acétique pendant un quart d'heure à l'ébullition. La dissolution obtenue ne précipite ni par l'eau ni par l'éther; additionnée d'un peu d'eau, évaporée au bain-marie jusqu'à élimination complète de l'acide acétique, elle laisse un résidu foncé en couleur, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'alcool et l'eau chargée d'acide acétique. La solution alcoolique, décolorée par le noir animal et évaporée à sec, donne le dérivé acétique pur, amorphe et jaunâtre. Séchés à 110°, ces dérivés des deux inulines ont donné à la saponification :

	Aunée.			Dahlia.			
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	IV.
Matière	3,100	1,289	0,578	0,791	1,165	0,884	1,142
Soude normale	29	11,7	5,4	6,5	9,5	7,1	9,1
Acétyle pour 100	40,22	39,03	40,13	35,33	35,06	34,80	34,26

Ces résultats accentuent la différence entre les deux inulines et conduisent :

Pour l'inuline d'aunée, au dérivé pentacétique $C^{12}H^{15}(A)^5O^{10}$.

La théorie exige : acétyle 40,26, carbone 47,56, hydrogène 5,61.

Nous avons trouvé à l'analyse : acétyle 39,8, carbone 47,55, hydrogène 5,91.

Pour le dérivé tétracétique de l'inuline de diablia $C^{12}H^{16}(A)^4O^{10}$, la théorie exige 34,9 p. $^0/_0$ d'acétyle et la moyenne des 4 déterminations ci-dessus donne 34,86.

Les pouvoirs rotatoires sont différents :

Aunée : $\alpha = -25°$ (moyenne de 2 déterminations ayant donné -24 et $-26°$).

Dahlia : $\alpha = -14°$: ce qui correspond à l'introduction dans la molécule de 25 p. $^0/_0$ d'acétyle.

Troisième expérience. — 1 partie d'inuline, dahlia et aunée, a été chauffée avec 3 parties d'anhydride acétique à l'ébullition pendant une demi-heure. La dissolution, traitée comme dans la dernière expérience, a donné des produits insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, déviant faiblement à droite pour l'inuline d'aunée et doués d'un pouvoir rotatoire dextrogyre beaucoup plus marqué pour l'inuline de dahlia.

Le dérivé de l'aunée a fourni à la saponification 48 p. $^0/_0$ d'acétyle, ce qui correspond à un dérivé heptacétique $C^{12}H^{13}(A)^7O^{10}$; théorie : 48,7.

Le dérivé correspondant de l'inuline de dahlia n'a fourni que 44,8 d'acétyle, ce qui conduit à un dérivé triacétique pour la formule simple $C^6H^{10}O^5$ et hexacétique pour la formule double $C^{12}H^{20}O^{10}$.

Nous avons également obtenu avec l'inuline d'aunée, en opérant à peu près dans les mêmes conditions, un produit immédiat ement préci pitable par l'eau et qui, à la saponification, a donnée une quantité d'acétyle très-rapprochée de celle du dérivé acétique. Ces résultats conduiraient à faire attribuer à l'inuline d'aunée la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ qui serait celle du sucre de canne, l'inuline de dahlia étant $C^{12}H^{20}O^{10}$.

Quatrième expérience. — L'inuline de dahlia chauffée en vase clos à 160°, avec 2 à 3 parties d'anhydride acétique, subit à cette température une déshydratation partielle. En effet elle a fourni dans ces circonstances 2 dérivés acétiques : l'un soluble dans l'eau, doué d'un pouvoir rotatoire dextrogyre $\alpha = +55°$; l'autre insoluble dans l'eau et doué d'un pouvoir rotatoire $\alpha = +35°,5$. Ces deux corps n'accusent à la saponification que 35 p. $^0/_0$ d'acétyle; ils sont par conséquent tétracé-

tiques. Le produit insoluble, saponifié avec la soude, donne une masse résineuse, déjà signalée par M. Schutzenberger, soluble dans l'alcool, dextrogyre, qui a fourni à l'analyse :

Matière	0,2960
Acide carbonique	0,535
Eau	0,149

Ces nombres traduits en centièmes conduisent à la formule :

$$C^{12}H^{16}O^{8}.$$

	Théorie.	Analyse.
C^{12}	50,00	49,29
H^{16}	5,55	5,59
O^{8}	44,45	»

Cette matière cireuse est donc de l'inuline moins 2 molécules d'eau.

L'inuline d'aunée ne fournit dans les mêmes circonstances qu'une masse ulmique noire et un sirop dextrogyre peu abondant, que nous n'avons pas étudiés.

Nous croyons utile de dire que la détermination de l'acétyle dans les différents dérivés acétiques doit se faire en chauffant avec 1 volume connu d'acide sulfurique normal, en vase clos, entre 100 et 120°. L'ébullition avec la soude donne toujours des chiffres un peu trop élevés.

Les différences observées entre ces deux inulines sont, comme on le voit, caractéristiques, puisqu'elles reposent sur les propriétés et la composition même des dérivés acétiques que l'on peut obtenir avec l'un et l'autre corps.

Ce travail a été fait au laboratoire des hautes études de la Sorbonne, sous la direction de M. Schutzenberger. Une occasion nous est offerte de le remercier publiquement des bons soins qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous sommes heureux de la rencontrer.

Oxydation de l'Alcool pseudoctylique,

par M. Ph. de CLERMONT.

I. *Oxydation du pseudoalcool octylique.*

M. Kolbe, en partant de vues théoriques, avait prédit que l'alcool octylique obtenu avec l'huile de ricin devait être un alcool secondaire, et que, par l'oxydation ménagée, il donnerait du méthylœnanthol et les acides caproïque et acétique. Ce fait a depuis été vérifié par M. Schorlemmer, qui a obtenu ces produits de décomposition.

Il m'a paru curieux d'examiner au même point de vue l'alcool pseudoctylique, que j'ai fait connaître l'année dernière et que j'obtiens en prenant pour point de départ l'octylène.

32 grammes d'alcool pseudoctylique ont été traités par 128 grammes de bichromate de potasse, 192 grammes d'acide sulfurique concentré et 1280 grammes d'eau; après une ébullition de 6 heures environ, on a soumis à la distillation, on a recueilli une matière huileuse et une dissolution aqueuse plus lourde. Le corps huileux renfermait de l'alcool non attaqué et du méthylœnanthol; en effet il s'est combiné en partie au bisulfite de soude pour donner un composé cristallisé, qui, décomposé par le carbonate de soude, a fourni du méthylœnanthol. On en a fait l'analyse, on a constaté qu'il bouillait à 170° et qu'il réduisait le nitrate d'argent. Le liquide séparé de l'huile est acide; on l'a traité par le carbonate de soude, on a évaporé à siccité et on a décomposé par l'acide sulfurique faible la matière saline, on a ainsi séparé une huile qui était de l'acide caproïque; on a analysé le sel de baryte et d'argent et on a constaté que l'acide bouillait à 198°. Le liquide séparé de l'acide caproïque a été soumis à la distillation, il a fourni de l'acide acétique dont on a constaté les propriétés et analysé le sel d'argent.

On voit donc que le pseudoalcool fournit les mêmes produits de décomposition que l'alcool de l'huile de ricin, et que, sous ce rapport, il n'est pas possible de différencier les deux composés; mais les faits que j'ai exposés dans une précédente communication à la Société chimique suffisent pour établir la différence des deux alcools.

II. *Oxydation de l'octylène.*

Comme le pseudoalcool octylique dérive de l'octylène, on a soumis ce dernier à la même oxydation pour voir quels sont les produits de la réaction. En se plaçant dans les mêmes circonstances que pour l'alcool, on a obtenu à la distillation une huile et un liquide acide. L'huile était de l'octylène pur, il n'y avait pas trace de composé se combinant au bisulfite de soude; évaporé à siccité et traité par l'acide sulfurique faible, un acide huileux a été mis en liberté; son sel de baryte avait la composition du caproate; l'acide resté en dissolution, purifié par la méthode des saturations fractionnées de M. Liebig, a fourni un sel de baryte de la composition du propionate.

III. *Oxydation de l'hydrure d'octyle.*

Dans ce moment, M. Fontaine s'occupe au laboratoire de la Sor-

bonne de l'oxydation de l'hydrure d'octyle par le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Sur l'action du permanganate de potassium sur la cinchonine, et sur l'existence probable d'un nouvel alcaloïde du quinquina, par MM. E. CAVENTOU et Ed. WILLM.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution saturée et froide de permanganate de potassium à une solution, également froide, de sulfate de cinchonine additionnée d'acide sulfurique, la décoloration est instantanée, et il se dépose de l'hydrate de peroxyde de manganèse. Cette réaction a été continuée jusqu'à ce que la décoloration du permanganate ne se produisît plus qu'après quelques minutes.

Pour atteindre ce terme, il faut employer environ poids égaux de sulfate de cinchonine et de permanganate.

Quelque soin qu'on prenne pour refroidir le mélange, il se produit toujours un dégagement d'acide carbonique vers le milieu de la réaction. Mais, dans les conditions où nous avons opéré, nous n'avons jamais observé la formation d'ammoniaque ou d'acide azotique.

La réaction produite ne peut pas se formuler nettement, elle est trop complexe. Les principaux produits de la réaction sont : 1° un composé indifférent, s'unissant soit aux bases, soit aux acides, mais sans donner de composés bien définis; nous l'avons nommé *cinchoténine*; 2° un acide bien cristallisé que nous désignons sous le nom d'*acide carboxycinchonique;* 3° une substance réduisant le tartrate cupropotassique.

Mais, indépendamment de ces produits d'oxydation, nous avons obtenu une base particulière, différant de la cinchonine par H^2 en plus; c'est pourquoi nous l'avons désignée sous le nom d'*hydrocinchonine* (1).

Pour séparer cette base et les produits résultant de l'action du permanganate sur la cinchonine, voici en quelques mots comment nous avons opéré. La solution jaune ambrée, séparée par filtration du précipité d'hydrate manganique, a été évaporée à sec au bain-marie et l'extrait repris par l'alcool à 86° qui ne dissout que la matière organique. Par la distillation de l'alcool et l'évaporation à sec de l'extrait alcoolique, il reste une masse brune qui, reprise par de l'eau bouillante, laisse une résine retenant une proportion plus ou moins forte d'hy-

(1) Cette dénomination est conforme à la nomenclature de certains dérivés hydrogénés, tels que l'hydroquinone.

drocinchonine libre. La solution aqueuse laisse déposer par le refroidissement une cristallisation abondante de cinchoténine qu'on purifie par plusieurs cristallisations, décoloration par le noir animal, etc.

Les eaux-mères de cette première cristallisation contiennent encore de la cinchoténine et de l'acide carboxycinchonique; pour séparer ces deux composés, nous avons précipité par du sulfate de cuivre qui donne avec la cinchoténine un précipité vert pâle que nous avons rapidement séparé par le filtre; puis nous avons soumis la liqueur filtrée à l'ébullition, ce qui a déterminé la formation d'un beau précipité bleu, mélangé de jaune et de vert, c'est le carboxycinchonate de cuivre impur. Enfin, la substance réduisant la liqueur de Fehling se concentre dans les dernières eaux-mères, mais nous n'avons pas encore pu l'isoler avec certitude; elle paraît pourtant être cristallisable; elle s'altère du reste très-rapidement.

Ces séparations peuvent aussi s'effectuer par précipitations fractionnées par le chlorure platinique.

HYDROCINCHONINE $C^{20}H^{26}Az^{2}O$.

La formule de l'hydrocinchonine a été établie par une série d'analyses faites tant sur la base libre que sur son chloroplatinate. En même temps, nous avons soumis à l'analyse la cinchonine qui a servi de point de départ :

	Hydrocinchonine $C^{20}H^{26}Az^{2}O$.			
	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone	75,48	77,27	77,42	78,42
Hydrogène	8,60	8,30	8,22	8,38

	Cinchonine $C^{20}H^{24}Az^{2}O$.			
	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone	77,70	77,75	77,79	77,92
Hydrogène	7,74	7,82	7,69	7,79

On voit que dans toutes ces analyses la quantité d'hydrogène est notablement plus élevée dans l'hydrocinchonine que dans la cinchonine analysée dans les mêmes conditions de dessiccation. Nos analyses d'azote sont un peu moins satisfaisantes; nous avons trouvé les nombres 10,1—10,2, tandis que la théorie exige 9,2.

Cette base se distingue de la cinchonine en ce qu'elle n'est attaquée que lentement à froid par le permanganate,

Cette circonstance, ointe à la composition de la nouvelle base, ne permet pas de l'envisager comme un produit de la réaction, et l'on

doit supposer qu'elle existe toute formée dans la cinchonine du commerce.

On soupçonnait depuis longtemps que la cinchonine pouvait être un mélange, et M. Hlasiwetz avait émis le premier cette idée, sans pouvoir la prouver, se basant surtout sur les divergences que présentent les analyses de cinchonine faites par les différents auteurs. Du reste, les propriétés de la cinchonine et de l'hydrocinchonine sont tellement rapprochées, que nous n'avons pu en opérer la séparation par les moyens ordinaires. Il faut détruire la cinchonine pour mettre l'autre base en liberté. Il est remarquable de voir un composé plus hydrogéné que la cinchonine résister davantage aux agents d'oxydation.

L'hydrocinchonine fond à 268° (non corrigé) et la cinchonine, observée dans les mêmes conditions, à 257°. Elle dévie moins le plan de polarisation que la cinchonine : dans des conditions identiques elle déviait de + 10°,55, et la cinchonine de + 11°48; elle est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne à l'état cristallin par le refroidissement; sa solution a une réaction alcaline. 1 litre d'alcool à 90 centièmes en dissout, à 15°, 7gr,35; à chaud, il s'en dissout beaucoup plus, qui se dépose par le refroidissement en petites aiguilles brillantes. Cette solubilité est un peu plus faible que celle que nous avons observée pour la cinchonine, dont 9gr,25 sont dissous à 18° par litre du même alcool.

Elle forme des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau, à saveur amère. Le *chlorhydrate* neutre cristallise en longues aiguilles incolores; l'*azotate*, en petites lames brillantes. Son *chloroplatinate*, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, se dépose en cristaux assez volumineux, brillants; il renferme :

$$C^{20}H^{26}Az^{2}O.PtCl^{6}H^{2}.$$

Il contient en outre 1 molécule d'eau qu'il ne perd qu'à 140°; la perte de poids a été trouvée de 100 à 140° égale à 1,81 °/₀; la perte théorique est 1,72.

Le *sulfate d'hydrocinchonine* cristallise en longues aiguilles blanches très-solubles, dont la forme paraît différer de celle du sulfate de cinchonine. Les cristaux de ce sel renferment

$$(C^{20}H^{26}Az^{2}O)^{2}SO^{4}H^{2} + 3H^{2}O;$$

il perd à 100°, après avoir été desséché dans le vide, 7,32 p. °/₀ d'eau; la théorie en indique 7,0. Le sulfate correspondant de cinchonine renferme $4H^{2}O$.

Chauffé au bain d'huile, il commence à fondre vers 195° en donnant

un liquide jaune rougeâtre qui ne cristallise pas par le refroidissement.

L'*oxalate neutre* $(C^{20}H^{26}Az^2O)^2C^2O^4H^2$ cristallise en belles houppes soyeuses très-solubles à chaud, il est neutre au papier réactif. Il perd à 100° 6,47 p. °/₀ d'eau, ce qui répond sensiblement à $3H^2O$ qui exige 7,07 p. 100.

Cinchoténine.

C'est le produit d'oxydation le plus abondant. Il renferme

$$C^{18}H^{20}Az^2O^3$$

et se dépose de sa solution aqueuse bouillante en cristaux soyeux d'un blanc d'argent, peu solubles dans l'eau froide, et très-peu solubles dans l'alcool même bouillant. La cinchoténine est à peu près neutre aux réactifs colorés et se dissout aussi bien dans les acides que dans les alcalis; néanmoins elle est insoluble dans la potasse concentrée. Sa solution barytique l'abandonne complétement sous l'influence d'un courant d'acide carbonique.

Elle est difficilement attaquée par le permanganate, même à chaud. Elle est dextrogyre, comme la cinchonine; elle a dévié le plan de polarisation de + 6°,5″, tandis que dans les mêmes conditions la cinchonine la déviait de + 9°.

Analyse du produit séché à 100° :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.
Carbone	68,80	68,76	69,30	»	»	69,23
Hydrogène	6,57	6,69	6,80	»	»	6,41
Azote	»	»	»	9,10	9,22	8,97
Oxygène		»	»	»	»	15,38

(Le n° III porte sur la matière isolée du chloroplatinate par H^2S.)

Elle forme un chloroplatinate cristallisé en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'acide chlorhydrique.

Analyse du chloroplatinate :

						Théorie.
Carbone	29,89	29,61	»	»	»	29,83
Hydrogène	3,52	3,45	»	»	»	3,03
Azote	»	»	4,31	3,96	»	3,86
Platine	27,22	27,18	»	»	»	27,21
Chlore	»	»	»	»	29,16	29,42
Oxygène	»	»	»	»	»	6,65

La cinchoténine réduit à chaud la solution d'azotate d'argent, après y avoir produit à froid un précipité blanc.

ACIDE CARBOXYCINCHONIQUE.

Ce composé, qui renferme $C^{21}H^{14}Az^{2}O^{4}$, résulte non-seulement d'une oxydation, mais d'une fixation de carbone; ce qui tend à le prouver, c'est que l'on n'observe point sa formation par une oxydation incomplète, elle paraît ne se former qu'au moment où le dégagement d'acide carbonique est énergique; son rendement est très-faible. Cette fixation de carbone rappelle la formation d'acide benzoïque ou même d'acide phtalique réalisée récemment par M. Carius en oxydant la benzine.

L'acide carboxycinchonique est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud; il cristallise en prismes anhydres, durs et brillants, d'abord limpides, mais devenant peu à peu opaques. L'alcool fort en dissout environ 1,8 p. 0/0 à froid, et un peu plus de 3 p. 0/0 à l'ébullition.

Son action sur la lumière polarisée est *nulle*. Chauffé d'abord à 100°, puis à 160°, il n'éprouve aucune perte de poids. Voici les résultats de son analyse :

	Moyenne d'une série d'analyses.	Théorie.
Carbone	70,29	70,39
Hydrogène	4,33	3,91
Azote	8,56 (analyse unique)	7,82

C'est un acide bibasique, formant avec les alcalis et la baryte des sels très-solubles et cristallisant mal. Le sel barytique renferme $C^{21}H^{12}Az^{2}O^{4}Ba''$; le sel de cuivre $C^{21}H^{12}Az^{2}O^{4}Cu''$ forme un précipité d'abord amorphe et vert pâle, mais devenant rapidement cristallin et d'un beau bleu foncé. Le sel d'argent $C^{21}H^{12}Az^{2}O^{4}Ag^{2}$ forme un précipité cristallin très-stable.

Tous ces sels ont été analysés; seulement le sel d'argent a donné une quantité trop faible d'argent, 34,95 et 36,08 p. 0/0 au lieu de 37,76; nous avons pensé d'abord que le sel était mélangé d'un peu de sel d'argent acide, mais l'erreur tient à une autre cause. En effet, la liqueur séparée du chlorure d'argent précipité retient une quantité notable d'argent, car elle *précipite* par l'hydrogène sulfuré et pourtant elle renferme un excès d'acide chlorhydrique. L'acide carboxycinchonique paraît donc maintenir une petite quantité de chlorure d'argent en disssolution. Nous n'avons pas encore corrigé cette erreur.

Le dosage du carbone de ce sel d'argent a donné :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	43,70	44,05
Hydrogène	2,47	2,45

Cet acide se dissout également dans les acides chlorhydrique, sulfurique, etc., et fournit un chloroplatinate cristallisé en larges lamelles jaune-orangé, peu solubles dans l'eau froide. Cette tendance basique rappelle la constitution des acides amidés.

Analyse du chloroplatinate carboxycinchonique :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	32,17	32,72
Hydrogène	2,38	2,08
Platine	25,80	25,58

Quant à la matière réduisant la liqueur cupro-alcaline, nous ne l'avons pas encore isolée à l'état de pureté, mais nous sommes sur la voie de l'isoler; sa solution concentrée opère déjà la réduction à froid. C'est évidemment le produit d'une oxydation incomplète. Il paraît être très-altérable.

Nous poursuivons l'étude de ces différents dérivés, avec l'intention d'étendre nos recherches à la quinine, dans le but de déterminer la constitution de ces alcaloïdes.

Ces recherches sont faites au laboratoire de M. Wurtz.

Sur les sels de l'acide phénétolsulfurique, par MM. OPL et E. LIPPMANN.

On nomme *phénétol* l'éther éthylique du phénol, $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. — Nous l'avons préparé d'après la méthode de M. Cahours, en chauffant le phénol potassé avec de l'iodure d'éthyle, en présence de potasse caustique, à 110° centigrades en tube scellé. Le produit ainsi obtenu doit être agité à plusieurs reprises avec une lessive concentrée de potasse, pour éloigner les dernières traces du phénol. Le phénétol ainsi préparé et convenablement desséché bout de 168 à 170°, point d'ébullition un peu inférieur à celui indiqué par M. Cahours. Peut-être la matière préparée par lui renfermait-elle un peu de phénol, que l'on ne peut séparer par la distillation. Lorsqu'on ajoute peu à peu un égal poids d'hydrate d'acide sulfurique à de l'éther ainsi purifié, la masse se colore en rose; on chauffe au bain-marie pendant une heure à une heure et demie, pour achever la réaction; au bout de ce temps, tout le contenu du matras se prend en cristaux.

On fait dissoudre dans beaucoup d'eau, on précipite par l'hydrate de baryte, on éloigne l'excès de baryte par l'acide carbonique, on lave avec soin à l'eau bouillante les précipités et on évapore la dissolution.

On obtient ainsi de beaux cristaux tabulaires et lancéolés d'un sel de baryte presque insoluble dans l'eau à froid, peu soluble à chaud :

$$(C^6H^4SO^3,C^2H^5O)^2Ba'' + 4H^2O.$$

Dans l'eau mère se trouve un sel de baryum dont l'acide est isomérique avec le précédent. Ce sel étant très-soluble dans l'eau, on peut facilement séparer les deux sels. Ceux de l'acide *phénétolparasulfurique* (c'est ainsi que nous appelons cette modification soluble) sont tous amorphes et, par suite, peu caractérisés. Il est facile de préparer par double décomposition, au moyen du sel de baryum, les autres sels de l'acide phénétolparasulfurique; ils sont tous amorphes.

Phénétolsulfate de plomb. — On obtient ce sel en neutralisant l'acide libre par le carbonate de plomb. En évaporant la solution aqueuse, il cristallise en masses ressemblant à des choux-fleurs, tandis que du paraphénétolsulfate de plomb reste en solution; le sel desséché à 130° a été brûlé dans un courant d'air :

$$(C^6H^4SO^3,C^2H^5O)^2Pb''.$$

Phénétolsulfate de potassium $\left.\begin{matrix}C^6H^4SO^3K\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + H^2O$. — On décompose le sel de baryum par le carbonate de potassium. On filtre la solution chaude pour la séparer du carbonate de baryum, et on évapore. Ce sont de grandes aiguilles soyeuses facilement solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool absolu bouillant. En le faisant cristalliser dans ce véhicule, on le sépare d'un excès de carbonate de potassium :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4SO^3K^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + H^2O.$$

Le phénétolsulfate d'argent est entièrement décomposé pendant l'évaporation; il se sépare de l'argent. On n'a pu réussir à préparer l'éther au moyen du sel de potassium et de l'iodure d'éthyle.

Sur la structure des cristaux cubiques pyramidés, par M. WYROUBOFF.

Pour expliquer l'existence des pyramides très-obtuses qui se rencontrent sur un certain nombre de cristaux cubiques et notamment, avec une grande netteté, sur les cubes de fluorine, M. Scacchi a imaginé une théorie fort ingénieuse à laquelle il a donné le nom de *polyédrie*. D'après cette théorie les faces cristallines ne formeraient pas toujours entre elles rigoureusement le même angle, elles pourraient se

déplacer d'un certain nombre de degrés produisant, par cette oscillation, une série de facettes faisant un angle très-obtus avec la face normale. Cette théorie n'est nullement nécessaire pour expliquer les pyramides de la fluorine.

En examinant au microscope des plaques très-minces, taillées parallèlement aux faces cubiques et légèrement attaquées par de l'acide sulfurique, on voit apparaître, comme l'a montré depuis longtemps déjà M. Leydoldt, de petits polyèdres réguliers, en rapport géométrique avec le cristal; ces polyèdres sont des octaèdres dans les fluorines; ils sont très-régulièrement disposés, leur axe vertical étant normal à la face cubique, dans les cristaux qui n'ont pas de pyramides obtuses; dans les cristaux où ces pyramides existent, les petits octaèdres ont une position inclinée. Ce fait rapproché de cet autre fait que, partout où on rencontre les pyramides, il y a deux individus dont l'un pénètre l'autre et forme, avec son angle trièdre sortant, le centre des pyramides concentriques, donne l'explication naturelle de la structure des cubes pyramidés de la fluorine. En effet, les petits octaèdres, qui par leur juxtaposition forment le cube, se disposant autour du même centre pour les deux cristaux, se gênent mutuellement, et au lieu d'être dans une position verticale relativement aux faces de l'un et de l'autre, s'inclinent un peu, présentant ainsi non plus leurs sommets, mais leurs faces. Ce sont ces petites facettes qui, se superposant les unes sur les autres, produisent les pyramides si bien décrites par M. Scacchi dans son célèbre mémoire sur la polyédrie.

Synthèse des acides crésotique et salicylique, par M. G. VOGT.

Dans une note précédente, nous avons annoncé, M. Oppenheim et moi, que, par l'action de la potasse en fusion sur le chlorophénylsulfite de potasse, nous avons obtenu la résorcine $C^6H^6O^2$.

Espérant obtenir les homologues supérieurs, l'orcine et la bêta-orcine, j'ai traité de même le chlorobenzylsulfite et le chlorotollylsulfite de potasse. Je me suis occupé d'abord de ce dernier.

Le xylène employé, provenant de chez M. Coupier, distillait exactement à 139°. Il a été chloré en faisant agir le chlore sur le xylène contenant de l'iode en dissolution, de façon à obtenir le corps $C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ bouillant de 178 à 188°.

Ce xylène chloré, mis en contact avec de l'acide sulfurique fumant et chauffé pendant quelques heures dans une fiole surmontée d'un

réfrigérant de Liebig ascendant, a donné l'acide sulfoconjugué dont la formule brute est $C^8H^9ClSO^3$.

Cet acide a été purifié en en faisant le sel de baryte, qui est assez soluble à chaud. Ce sel a été ensuite transformé en sel de potasse par double décomposition, en le traitant par le carbonate de potasse.

Le sel de potasse, convenablement desséché, a été fondu avec le double de son poids de potasse caustique. On voit vers la fin de l'opération se dégager un gaz inflammable, c'est de l'hydrogène.

Le produit de la fusion, dissous dans l'eau, traité par l'acide chlorhydrique, laisse, par refroidissement, se séparer de petites aiguilles qui sont des cristaux d'acide crésotique $C^8H^8O^3$.

Ce produit, purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau, a été reconnu être identique par sa composition et ses propriétés à l'acide qu'ont obtenu MM. Kolbe et Lautemann en traitant par l'acide carbonique le crésylol en présence du sodium.

En effet, cet acide, peu soluble à froid, mais soluble à chaud dans l'eau, fond à 148°, est soluble dans l'alcool et l'éther, et colore en violet le perchlorure de fer.

La composition de cet acide a été déduite de l'analyse suivante :

	Théorie.
C = 62,81	63,1
H = 5,56	51,2

En opérant d'une manière identique sur le toluène, j'ai obtenu l'acide salicylique $C^7H^6O^3$. La purification de ce dernier, vu la présence du phénol qui se produit toujours en ce cas, a été assez difficile. La première analyse a, en effet, donné 1 p. % de carbone en plus :

C = 61,8	au lieu de	60,87
H = 5,2		4,37

Une seconde analyse a donné, après recristallisation,

C = 60,2 H = 4,6.

Cet acide cristallise dans l'eau, l'alcool et l'éther, et fond à 156°.

Pour expliquer la formation des acides que nous avons obtenus, on est obligé d'admettre que le groupe HSO^3 se fixe sur le corps chloré, de façon à donner les acides sulfoconjugués

$$C^6H^3Cl\begin{cases}CH^2SO^2OH\\CH^3\end{cases} \quad \text{et} \quad C^6H^4Cl,CH^2,SO^2OH,$$

qui, par l'action de la potasse fondue, donnent dans une première phase

$$C^6H^3OH\begin{cases}CH^2OH\\CH^3\end{cases} \quad \text{et} \quad C^6H^4OH\ CH^2OH.$$

Puis la potasse, réagissant sur le groupe alcoolique CH^2OH, donne le dégagement d'hydrogène que nous avons signalé et la production de COOH. Ce qui fait que l'on obtient les acides

$$C^6H^3OH\left\{\begin{matrix}COOH\\CH^3\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad C^6H^4OH.COOH$$

Acide crésotique. — Acide salicylique.

L'existence des acides

$$C^6H^4Cl.CH^2SO^2OH$$

pourra être mise en évidence en traitant le toluène chloré

$$C^6H^4ClCH^2Cl$$

par le sulfite de potasse. Ce sel obtenu ainsi devra être identique avec celui qui, fondu avec la potasse, a donné l'acide salicylique.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

Sur quelques composés isopropyliques : succinate et benzoate d'isopropyle, par M. R. D. SILVA.

Conduit par l'intérêt qui se rattache aux composés isomères, j'ai donné les premiers résultats d'expériences que j'ai entreprises, ayant pour but la production de quelques combinaisons du radical isopropyle (1). Cette note, qui comprend l'étude du succinate et du benzoate d'isopropyle, est la suite de mon travail.

Succinate d'isopropyle. — Dans la préparation de cet éther, j'ai suivi la méthode de M. Wurtz, déjà employée dans des expériences précédentes, et dont le principe repose sur la double décomposition des sels d'argent et d'iodures de radicaux alcooliques.

Pour obtenir le succinate d'isopropyle, j'ai pris du succinate d'argent récemment préparé et desséché à 100°, et de l'iodure d'isopropyle : le sel d'argent a été introduit dans un ballon et l'iodure d'isopropyle mélangé avec de l'éther ordinaire anhydre. L'un et l'autre de ces corps ont été refroidis dans un mélange réfrigérant, puis l'iodure a été versé, peu à peu, sur le succinate. Après que le mélange a été fait, on a réuni le ballon à un réfrigérant à reflux, et on l'a chauffé dans un bain d'eau pendant environ trois heures. En opérant ainsi, j'ai obtenu une masse jaunâtre formée d'iodure d'argent et de succinate d'isopropyle : ces corps prennent naissance par suite de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2[CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3],I = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\(CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2AgI.$$

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXVIII, p. 1476, et *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 113.

Pour préparer le succinate d'isopropyle, on prend la masse jaunâtre dont il a été question plus haut, et on l'épuise par l'éther anhydre qui dissout le succinate d'isopropyle. On filtre la solution éthérée et on chasse l'oxyde d'éthyle par distillation au bain d'eau. Le produit non volatil, dans ces conditions, qui reste dans l'appareil distillatoire, est le succinate d'isopropyle, contenant quelques traces d'eau et des parcelles d'acide succinique mis en liberté en conséquence d'un faible dégagement de propylène qui se produit toujours dans ces réactions; puis on filtre le liquide pour enlever l'acide succinique déposé, on le dessèche à l'aide du chlorure de calcium et on le distille dans un appareil convenable. Dans ces conditions, quoique soumis à une haute température, le liquide distille sans altération.

Propriétés du succinate d'isopropyle. — Le succinate d'isopropyle est un liquide incolore, légèrement épais à la température ordinaire, et doué d'une odeur particulière, un peu agréable, qui se rapproche de celle des éthers isopropyliques connus.

Son point d'ébullition, sous la pression de 761^{mm}, est placé à 228°;

Ses densités à zéro et à + 18°,5 sont représentées par les nombres 1,009 et 0,907; il est donc plus dense que l'eau à zéro.

L'indice de réfraction du succinate d'isopropyle, pour la raie jaune du sodium, est égal à 1,418.

Comme le butyrate et le valérate d'isopropyle, le succinate de ce radical est inactif sur la lumière polarisée.

Je donnerai dans une autre publication les pouvoirs absorbants de ces éthers, ainsi que ceux du benzoate du même radical alcoolique, pour certaines radiations calorifiques du spectre solaire. Ces déterminations, comme celles d'autres constantes physiques de ces composés, ont été faites dans le laboratoire de M. le professeur Desains, et sous sa bienveillante direction.

L'analyse élémentaire du succinate d'isopropyle m'a donné, en centièmes, les résultats suivants :

	Expérience.	$(C^3H^7)^2C^4H^4O^4$
Carbone	59,36	59,40
Hydrogène	8,92	8,91
Oxygène (par différ.)	31,72	31,69
	100,00	100,00

Benzoate d'isopropyle. — Cet éther a été préparé par la même méthode ue le succinate, à l'aide du benzoate d'argent et de l'iodure

d'isopropyle. Il prend naissance en vertu de la double décomposition représentée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Ag\end{matrix}\right\rangle O + [CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3],I = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3\end{matrix}\right\rangle O + AgI.$$

La préparation du benzoate d'isopropyle exige des précautions particulières : quand l'iodure d'isopropyle agit sur le benzoate d'argent, même en présence de l'oxyde d'éthyle, il y a régénération d'une certaine quantité d'acide benzoïque, dû à un faible dégagement de propylène qui se produit au début de l'opération.

L'acide benzoïque régénéré se dissout dans l'oxyde d'éthyle pendant qu'on épuise la masse jaunâtre d'iodure d'argent : la solution d'oxyde d'éthyle renferme donc et du benzoate d'isopropyle et de l'acide benzoïque libre. La distillation du produit à feu nu, ou même au bain d'huile, est impossible : il y a décomposition et formation de vapeurs irritantes et désagréables.

Pour séparer le benzoate d'isopropyle de l'acide benzoïque, on a recours à la distillation dans le vide. Dans ces conditions, on obtient un beau liquide incolore, doué d'une odeur benzoïque très-agréable, renfermant encore des parcelles d'acide benzoïque, la plus grande partie de ce corps restant dans l'appareil distillatoire, à cause de la différence de volatilité des deux corps en présence. Le liquide obtenu dans cette première opération est soumis à une nouvelle distillation dans le vide, ce qui permet d'avoir un produit complétement exempt d'acide benzoïque libre, que l'on peut distiller sous la pression ordinaire, sans qu'il éprouve la moindre altération.

L'analyse élémentaire du produit que j'ai obtenu m'a fourni, en centièmes, les résultats suivants :

	Expérience.	$C^3H^7,C^7H^5O^2$.
Carbone	73,43	73,78
Hydrogène	7,46	7,31
Oxygène (par différ.)	19,11	18,91
	100,00	100,00

Propriétés du benzoate d'isopropyle. — Le benzoate d'isopropyle est un liquide incolore, doué d'une odeur benzoïque très-agréable; sa consistance, légèrement sirupeuse, est sensiblement la même que celle du benzoate d'éthyle. Il est peu inflammable et brûle, à une température un peu élevée, avec une flamme fuligineuse donnant des vapeurs irritantes.

Plus dense que l'eau, ses densités à zéro et à + 25° sont représentées par les nombres 1,023 et 1,013.

Insoluble dans l'eau, le benzoate d'isopropyle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Son point d'ébullition est placé à 218°, sous la pression de 762^{mm}, la température du baromètre étant de 25°.

Le spectre de la lumière fournie par une lampe à gaz, qui traverse un prisme de benzoate d'isopropyle, est à la fois beau et très-dilaté, ce qui indique un pouvoir dispersif considérable.

Azotite d'isopropyle. — L'azotite d'isopropyle a été obtenu en faisant agir de l'iodure d'isopropyle sur du nitrite d'argent récemment préparé et sec : j'ai refroidi séparément, dans de petits ballons, l'azotite d'argent et l'iodure isopropylique, puis versé, peu à peu, l'iodure dans le nitrite. Dans ces conditions, il se produit une réaction extrêmement violente, en même temps qu'il se dégage quelques vapeurs rutilantes.

Le ballon dans lequel on a fait le mélange est alors réuni à un réfrigérant à reflux et chauffé pendant quelques heures dans un bain d'eau dont la température ne doit guère dépasser 50°. Au bout de ce temps on distille le produit liquide qui s'est formé et qui est l'azotite d'isopropyle contenant un peu d'acide libre et des traces d'eau.

Il est à peine nécessaire de remarquer que dans cette distillation il faut plonger le récipient dans un mélange réfrigérant de glace et sel marin. C'est par suite de la réaction très-simple que représente l'équation suivante, que le nitrite d'isopropyle prend naissance :

$$\left.\begin{matrix}AzO\\Ag\end{matrix}\right\rangle O + (CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3),I = \left.\begin{matrix}AzO\\(CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)\end{matrix}\right\rangle O + AgI.$$

Le liquide que l'on obtient doit immédiatement être agité avec un peu de lait de chaux pour le débarrasser de quelques traces d'acide qu'il renferme, puis séparé et desséché sur une petite quantité d'azotate de calcium fondu et pulvérisé. La purification par cette méthode est indispensable; car une solution de carbonate alcalin décompose presque instantanément le nitrite d'isopropyle, et ce liquide, renfermant des traces d'eau, décompose le chlorure de calcium en donnant des vapeurs de gaz chlorhydrique.

Dans les analyses du produit obtenu, j'ai eu un faible excès de carbone, fait que l'on peut attribuer à la formation d'oxydes d'azote, malgré le soin que j'ai eu de m'entourer de toutes les précautions nécessaires pour détruire ces combinaisons oxygénées de l'azote.

La composition élémentaire centésimale, déduite de la formule

$$\left.\begin{matrix}(CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)\\ AzO\end{matrix}\right\rangle O,$$

donne les résultats suivants, s'accordant avec l'expérience :

	Théorie.	Expérience I.	II.
Carbone	40,44	41,37	41,63
Hydrogène	7,87	8,06	8,46
Oxygène	35,96	»	»
Azote	15,73	»	»
	100,00		

Le nitrite d'isopropyle est un liquide mobile et très-inflammable; il bout à 45°, sous la pression de 762mm. Les densités à zéro et à + 24° sont représentées par les nombres 0,856 et 0,844.

Azotate d'isopropyle. — L'azotate d'isopropyle a été obtenu par la même méthode que le nitrite du même radical.

L'équation suivante représente la réaction qui a lieu lors de sa formation :

$$\left.\begin{matrix}AzO^2\\ Ag\end{matrix}\right\rangle O + (CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3),I = \left.\begin{matrix}AzO^2\\ (CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3)\end{matrix}\right\rangle O + AgI.$$

L'azotate d'isopropyle étant de beaucoup plus stable que le nitrite, on le purifie par la méthode ordinaire : après l'avoir séparé par distillation d'avec l'iodure d'argent, en ayant le soin toutefois de ne point surchauffer sa vapeur, on le lave avec une solution de carbonate de potassium, puis avec de l'eau, et enfin on le dessèche sur le chlorure de calcium.

L'azotate d'isopropyle est un liquide incolore, mobile et inflammable, brûlant avec une flamme blanche peu éclairante. La vapeur surchauffée détone avec violence, comme le fait celle de l'azotate d'éthyle. Il est doué d'une odeur nitreuse comme la plupart des azotates de radicaux alcooliques; son point d'ébullition est situé entre 101 à 102°, sous la pression normale. Les densités à zéro et à + 19° sont 1,054 et 1,036; il est inactif à la lumière polarisée. Son indice de réfraction, pour la raie jaune du sodium, est égale à 1,391.

Une des propriétés constatées dans plusieurs azotates de radicaux alcooliques étant celle de donner des amines correspondantes, sous l'action de l'ammoniaque, j'ai voulu essayer cette réaction sur le nitrate d'isopropyle. Dans ce but, j'ai mis dans un matras scellé un

mélange d'ammoniaque et d'environ 25 gr. d'azotate d'isopropyle. Le matras a été chauffé plusieurs jours de 100 à 110°, jusqu'à disparition des deux couches liquides qui se forment tout d'abord.

Du produit de la réaction, convenablement traité, j'ai retiré de l'isopropylamine et de la diisopropylamine.

L'analyse élémentaire du nitrate d'isopropyle que j'ai obtenu m'a fourni les résultats suivants :

	Expérience.	$C^3H^7AzO^3$.
Carbone	34,77	34,28
Hydrogène	6,93	6,66

Mes expériences ont été faites dans le laboratoire de M. Wurtz.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur l'abaissement de température produit par la dissolution des sels, par M. Fr. RUEDORFF (1).

Le maximum d'abaissement amené par la dissolution d'un sel se produit lorsque la proportion de sel et d'eau correspond à la solubilité du sel à la température finale ; une plus grande quantité de sel ou d'eau ne pourrait être que nuisible, car il ne ferait que céder de la chaleur au mélange, et le maximum d'abaissement ne serait pas produit. Il faut en outre que la dissolution se fasse le plus promptement possible et que le sel soit très-divisé. Il est bon de dépasser de quelques grammes la quantité de sel à employer, car on arrive ainsi plus vite à saturer la solution. Nous reproduisons ici le tableau par lequel l'auteur résume ses expériences, sans entrer dans plus de détails.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 68.

(Tableau.)

	Solubilité dans 100 part. d'eau.	Mélange avec 100 part. d'eau.	Température initiale.	Température finale.	Abaissement produit.
			Degrés.	Degrés.	Degrés.
Alun cristallisé...........	10.0	14	+10.8	+ 9.4	1.4
Chlorure de sodium	35.8	36	12.6	+10.1	2.5
Sulfate de potasse.........	9.9	12	14.7	+11.7	3.0
Phosphate de soude crist..,.	9.0	14	10.8	+ 7.1	3.7
Sulfate d'ammoniaque	72.3	75	13.2	+ 6.8	6.4
Sulfate de soude crist......	16.8	20	12.5	+ 5.7	6.8
Sulfate de magnésie crist...	80.0	85	11.1	+ 3.1	8.0
Carbonate de soude crist...	30.0	40	10.7	+ 1.6	9.1
Azotate de potasse.........	15.5	16	13.2	+ 3.0	10.2
Chlorure de potassium	28.6	30	13.2	+ 0.6	12.6
Carbonate d'ammoniaque...	25.0	30	15.3	+ 3.2	12.1
Acétate de soude crist......	80.0	85	10.7	— 4.7	15.4
Sel ammoniac.............	28.2	30	13.3	— 5.1	18.4
Azotate de soude..........	69.0	75	13.2	— 5.3	18.5
Hyposulfite de soude crist..	98.0	110	10.7	— 8.0	18.7
Iodure de potassium.......	120.0	140	10.8	—11.7	22.5
Chlorure de calcium crist..	200.0	250	10.8	—12.4	23.2
Azotate d'ammoniaque.....	55.0	60	13.6	—13.6	27.2
Sulfocyanate d'ammon.....	105.0	133	13.2	—18.0	31.2
Sulfocyanate de potassium.	130.0	150	10.8	—23.7	34.5

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la densité du chlore, par M. E. LUDWIG (1).

Une série de déterminations a fait voir que le chlore se rapproche des vapeurs qui n'obéissent à la loi de Mariotte qu'à des températures très-éloignées du point de condensation. Ainsi, la densité de ce gaz, qui est 2,45012 en la calculant d'après le poids atomique déterminé par M. Stas, ne correspond à ce chiffre que lorsqu'on la prend à 200°. Prise à 20°, elle est 2,4805 ; à 100°, 2,4685 ; à 150°, 2,4609 ; à 200°, 2,4502.

L'auteur a fait ces déterminations par la méthode de M. Bunsen (2).

Sur l'acide fluorhydrique, par M. G. GORE (3).

L'auteur a préparé l'acide fluorhydrique anhydre en chauffant du fluorhydrate de fluorure de potassium sec, dans un appareil de platine.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1868, p. 352.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 273.

(3) *Chem. News*, 1869, p. 74.— *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 221.

A 15°, c'est un liquide incolore, limpide, mobile ; sa densité à 12°8 est égale à 0,9879. Il est extrêmement volatil, car il bout à 19°4 (67° F), il fume à l'air et absorbe rapidement la vapeur d'eau ; il ne se solidifie pas à — 34°5.

L'acide fluorhydrique anhydre n'attaque pas du tout le verre, même après un contact de plusieurs semaines, pourvu qu'on le mette complétement à l'abri de l'humidité. L'auteur conclut à l'absence de l'oxygène dans l'acide fluorhydrique par plusieurs expériences électrolytiques opérées sur le fluorhydrate de fluorure de potassium fondu, et sur l'acide fluorhydrique lui-même. En outre, le même acide s'obtient par l'action de l'hydrogène sec sur le fluorure d'argent. Le fluorure de calcium, traité par l'acide sulfurique, fournit de l'acide fluorhydrique également anhydre et exempt d'oxygène. L'auteur a tenté l'électrolyse de l'acide fluorhydrique en employant comme électrode positive du charbon de gaz, du charbon de bois, du palladium, du platine ou de l'or ; le charbon fut rapidement désagrégé et les électrodes de palladium, platine, or, furent rapidement dissoutes sans dégagement de gaz.

L'acide fluorhydrique anhydre est sans action sur les métalloïdes et sur les métaux précieux, et même sur les métaux ordinaires, entre 0° et 20°. Lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, il se produit une vive effervescence. Les oxydes s'y dissolvent avec élévation de température, les peroxydes sont sans action. Il attaque quelques nitrates (de plomb, de potassium, de baryum), mais il est sans action sur les autres. Les fluorures alcalins et de thallium s'y combinent avec énergie.

L'acide fluorhydrique anhydre attaque avec effervescence les chlorures de phosphore, d'antimoine, de titane, ainsi que les chlorures alcalins et alcalino-terreux, tandis qu'il est sans action sur d'autres ; il en est de même des bromures. Les chlorates sont décomposés avec mise en liberté d'acide chlorique, le bromate de potassium avec dégagement de brome ; les iodures alcalins donnent de l'iode libre. Le fluosilicate de potassium est dissous avec effervescence. Parmi les sulfures, ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux sont seuls attaqués avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Les bichromates alcalins se dissolvent en produisant une vive réaction, avec formation d'un liquide rouge qui est du fluorure de chrome. Le cyanure de potassium est décomposé avec dégagement d'acide cyanhydrique. L'acide fluorhydrique attaque en outre une foule de matières organiques.

L'acide fluorhydrique du commerce est très impur. Pour le purifier,

l'auteur le traite d'abord par un courant d'hydrogène sulfuré, neutralise l'acide sulfurique et l'acide fluosilicique qu'il contient par du carbonate de potasse, sature l'excès d'hydrogène sulfuré par du carbonate d'argent, décante et distille le liquide dans une cornue de plomb munie d'un réfrigérant de platine.

Il suffit d'une petite quantité d'acide fluorhydrique pour abaisser considérablement le point de congélation de l'eau.

Par l'électrolyse de l'acide aqueux, avec des électrodes de platine, il se forme de l'ozone, et si l'acide est concentré, le platine se dissout.

Sur quelques propriétés de l'argent, par M. CHRISTOMANOS (1).

On sait que l'argent peut être volatisé, et même distillé à la température de la flamme du gaz tonnant. L'auteur a réalisé cette opération en construisant un petit four en chaux, formé de deux plaques s'appliquant l'une sur l'autre, de 16 cent. de long, de 7 cent. de large et de 3 cent. d'épaisseur; la plaque inférieure porte une cavité destinée à recevoir l'argent; de cette cavité part d'un côté une rigole qui va jusqu'à l'extrémité de la plaque et du côté opposé deux autres rigoles divergentes aboutissant à l'autre extrémité, qui est légèrement relevée ; l'autre plaque ne porte aucune cavité. Les deux rigoles divergentes sont destinées à recevoir des ajutages par où arrivent l'hydrogène et l'oxygène; enfin, le métal qui distille se condense dans la première rigole.

L'argent divisé brûle dans ce fourneau, ouvert, en produisant des étincelles bleuâtres, avec formation d'oxyde et de peroxyde. On peut avec ce petit appareil distiller 1,5 gramme d'argent qui se condense à l'origine de la rigole.

L'argent distillé est très-blanc et assez tendre pour être facilement rayé par les alliages d'argent; sa densité est égale à 10,575; en couches très-minces, l'argent est translucide comme l'or, et laisse passer une lumière bleu verdâtre, ou jaune si la lame est un peu plus épaisse; les lames très-minces laissent passer les rayons chimiques.

L'argent pur se dissout facilement dans une solution chaude de cyanure de potassium; si dans cette solution on plonge alors une baguette de verre plus fortement chauffée, elle se recouvre d'une couche d'argent. C'est ainsi que l'auteur a recouvert extérieurement une éprou-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 299.

vette de verre remplie de mercure chaud. Cette éprouvette ayant ensuite été remplie d'un mélange détonant d'hydrogène et de chlore, la combinaison eut lieu avec explosion sous l'influence des rayons solaires; avec une couche un peu épaisse cette explosion n'a pas lieu.

Lorsqu'on soumet à la distillation un alliage de cuivre et d'argent, il distille de l'argent contenant un peu de cuivre, et il reste du cuivre contenant de l'argent; une grande partie du cuivre est en même temps oxydée. Avec un alliage de plomb, il distille de l'argent pur et le plomb passe dans la chaux à l'état de litharge.

Recherches sur l'indium, par M. R. E. MEYER (1).

L'auteur revient dans ce mémoire sur l'extraction de l'indium, mais sans donner d'indications nouvelles à cet égard. Nous nous bornerons à reproduire ici les faits nouveaux concernant les combinaisons de l'indium.

Bromure d'indium, $InBr^2$. Combinaison cristalline blanche volatile, que l'auteur n'a obtenue que mélangée de chlorure, en traitant de l'indium par de la vapeur de brome, souillée de chlore.

Sulfhydrate d'indium. Comme l'ont montré les travaux antérieurs, le précipité blanc obtenu par l'action du sulfure ammonique sur une solution d'indium, est formé de sulfhydrate; ce qui le prouve c'est que, traité par un acide, ce précipité fournit d'abord de l'hydrogène sulfuré et du sulfure jaune d'indium, qui se dissout ensuite dans un excès d'acide.

Le sulfure d'indium est un peu soluble dans le sulfhydrate et même dans le sulfure incolore d'ammonium.

Sulfate d'indium. L'auteur n'a pu qu'une seule fois faire cristalliser la solution de ce sel; les cristaux étaient mélangés de sulfate acide.

Chromates d'indium. Le sel acide est incristallisable et très-soluble; l sel neutre est un précipité amorphe.

Formiate d'indium. Petits cristaux très-solubles.

Tartrate d'indium. La solution neutre d'hydrate d'indium se trouble par l'ébullition; mais par le refroidissement, le précipité disparaît de nouveau. Pour faire cette solution, il faut commencer par chauffer l'hydrate d'indium avec l'acide, et laisser refroidir.

Par l'évaporation dans le vide, le sel reste à l'état d'une gelée incris-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 137. Mai 1869. — Voir les mémoires antérieurs de l'auteur (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 18 et 360).

tallisable; l'ammoniaque ne précipite pas l'hydrate d'indium de la solution de ce sel, et sa présence empêche la précipitation par l'ébullition.

Acétate d'indium. Masse cristalline feutrée, formée de petites aiguilles régulières; il est très-instable.

Le *chlorure double d'indium et de potassium*, déjà décrit, cristallise, d'après les déterminations de M. Groth, dans le système quadratique. Rapport des axes, $a : c = 0,8196$; inclinaison de $P : b^1/_2$ 130°47′; de $M : \infty b^1/_2 =$ 139°25′. Ce sel double n'est isomorphe avec aucun sel connu, ayant une composition analogue.

Chlorure d'indium et de lithium. Aiguilles très-déliquescentes, groupées en faisceaux, dont l'analyse n'a pas été faite.

Cyanure d'indium. Ce sel ne s'obtient pas comme les cyanures de cadmium et de zinc par l'action de l'acide cyanhydrique sur la solution de l'acétate.

Cyanure d'indium et de potassium. Ce sel s'obtient en solution par l'addition de cyanure de potassium à une solution d'indium jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé; si l'on évapore cette solution, l'indium se précipite en totalité. Cette réaction est très-avantageuse pour la séparation quantitative du fer et de l'indium, comme l'a déjà montré l'auteur, qui termine par des considérations sur le dosage de l'indium qui ne contiennent aucun fait nouveau.

Sur le jargonium, par M. C. SORBY (1).

L'auteur a découvert, il y a quelque temps (2), un nouvel élément, le jargonium, qui se trouve dans quelques zircons. Il avait constaté sa présence par le spectroscope, mais il n'était pas parvenu à le séparer de la zircone. Depuis lors, il a trouvé quelques propriétés nouvelles très-curieuses de ce nouveau métal, et il a pu en obtenir l'oxyde.

Les zircons qui contiennent le plus de jargonium, possèdent en même temps une densité (4 à 4,2) inférieure à celle des autres (4,7). Ils ne donnent pas de bandes d'absorption. Lorsqu'on les chauffe au rouge clair, leur densité et leur dureté augmentent et ils donnent un spectre d'absorption composé de 14 bandes noires. Les perles de borax saturées de jargonium, sont remplies de cristaux de borate de ce métal; elles sont presque opaques; de sorte qu'il faut une lumière très-intense pour observer leur spectre d'absorption. Si les cristaux sont

(1) *Chemical News*, t. xx, p. 7, 1869.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. xii, p. 36 (juillet 1869).

déposés à une température voisine du rouge sombre, on voit six bandes noires; une dans le rouge, une dans l'orangé, trois dans le vert et une dans le bleu.

Si on chauffe ces perles au rouge clair, le spectre change; on voit quatre bandes, une dans le rouge, deux dans l'orangé et une dans le vert; mais aucune d'elles ne coïncide avec celles du premier spectre. La zircone pure ne possède aucune de ces propriétés.

M. D. Forbes et l'auteur ont réussi à séparer la zircone de la jargone. Le procédé de M. Forbes consiste à traiter le mélange des deux oxydes par l'acide chlorhydrique concentré; la totalité du jargonium et une petite quantité de zirconium se dissolvent, tandis que le résidu est du chlorure de zirconium pur. La solution est traitée par l'ammoniaque, puis par un grand excès d'acide tartrique, qui laisse le tartrate de jargonium insoluble et dissout le zirconium, un peu de jargonium et une troisième substance non étudiée.

L'auteur attaque le minéral par du borax et traite la masse fondue par de l'acide chlorhydrique. On sépare la silice et on ajoute de l'ammoniaque à la solution des chlorhydrates, puis de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique. On verse de nouveau de l'ammoniaque dans la liqueur pour neutraliser une partie de l'acide libre.

L'oxalate de zirconium étant moins soluble que l'oxalate de jargonium, se précipite d'abord. On sépare ce premier précipité et on continue à ajouter de l'ammoniaque pour précipiter l'oxalate de jargonium : cet oxalate contient un peu de fer, qu'on peut enlever au moyen d'un acide très-étendu.

La jargone ainsi préparée possède toutes les propriétés optiques du minéral primitif, seulement avec une netteté beaucoup plus grande.

Les zircons de Ceylan contiennent jusqu'à 10 p. $^0/_0$ de jargone.

Quoique les méthodes de séparation citées ne donnent pas de la jargone parfaitement pure, elles servent toujours à fournir une nouvelle preuve de l'existence du jargonium.

Action du courant électrique sur le palladium, par M. POGGENDORFF (1).

M. Graham a fait voir que le palladium se dilate en se chargeant d'hydrogène et qu'il se contracte de nouveau, d'une quantité plus grande que la dilatation, lorsqu'il perd cet hydrogène. Ces phénomènes peuvent être mis en évidence en chargeant d'hydrogène, par voie électroly-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVI, p. 483, 1869, n° 3.

tique, une lame mince de palladium (118^{mm} de longueur, 28^{mm} de largeur et 0^{mm} 1 d'épaisseur) plongée dans de l'acide sulfurique étendu, à une distance de 8^{mm} d'une lame de platine. Ces deux lames étant réunies avec une petite batterie de Grove, le palladium au pôle négatif, ce métal se charge d'hydrogène, et déjà après quelques minutes la lame se recourbe en s'écartant du platine; cette courbure acquiert son maximum après un quart d'heure. A ce moment, le phénomène se renverse, la lame se redresse peu à peu, puis se recourbe dans l'autre sens vers le platine qu'il finit par toucher, ce qui met un terme à l'électrolyse. Le double effet qu'on observe ainsi est dû évidemment à ce que le palladium se charge d'hydrogène d'abord sur l'une des faces de la lame, puis sur l'autre face.

Pour mettre en évidence la contraction qu'éprouve la lame de palladium chargée d'hydrogène, lorsque cet hydrogène est de nouveau expulsé, il suffit de retirer la lame lorsqu'elle a atteint le premier maximum de courbure, de la laver, de la sécher et de l'exposer à la flamme d'une lampe à alcool; aussitôt elle se recourbe dans l'autre sens, et d'une manière si brusque qu'elle s'enroule sur elle-même.

L'auteur remarque en terminant que, quoique M. Wurtz et M. Graham n'aient pas réussi à préparer chimiquement un hydrure de palladium, celui-ci paraît néanmoins se produire par voie électrolytique, car l'acide sulfurique se colore en brun, sans se troubler; tandis que si l'on emploie une solution de potasse ou d'ammoniaque, qui, avec du tellure placé au pôle négatif, prend une belle couleur rouge vineux, l'électrolyte reste complétement incolore avec le palladium.

Préparation du molybdène et du chrome métallique, par M. J. ENEU LOUGHLIN (1).

On chauffe pendant 12 minutes, dans un creuset de porcelaine, 1 partie d'acide molybdique et 1 partie et demie de cyanure de potassium; le creuset de porcelaine doit être soigneusement luté et placé dans un autre creuset, l'intervalle étant rempli de charbon d'os. Après le refroidissement on trouve le creuset recouvert intérieurement d'un métal brillant, d'un blanc d'argent, d'une densité égale à 8,56, inattaquable par l'acide chlorhydrique, mais que l'acide azotique attaque très-vivement; il renferme 98,7 p. °/$_0$ de olybdène pur et 1,3 °/$_0$ d'impuretés, silice, carbone, etc.

(1) *Sillim. Amer. Journ.*, Juillet 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 113.

Si l'on traite de même l'oxyde de chrome, on obtient du chrome métallique, de 6,2 de densité. On obtient les meilleurs résultats en employant comme réducteur un mélange de cyanure de potassium et de charbon animal.

Sur le chlorestannate de césium, par M. S. P. SHARPLES (1).

Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure stannique à une solution de chlorure de césium, additionnée d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité cristallin qui renferme $SnCs^2Cl^6$, correspondant au chloroplatinate $PtCs^2Cl^6$. Le césium se sépare ainsi très-nettement des autres métaux alcalins, néanmoins on ne peut pas faire servir ce sel à sa séparation quantitative, car il est un peu soluble même dans l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité ne se forme que lorsqu'on ajoute à la solution qui renferme le césium, son volume d'acide concentré.

La formation de ce sel permet de préparer les composés du césium à un grand degré de pureté. L'auteur a cherché à l'utiliser dans l'extraction du césium des lépidolites : 3 ou 4 grammes de lépidolite d'Hébron furent fondus avec du carbonate de soude, puis traités par l'acide chlorhydrique, de manière à se débarrasser de la silice : le résidu calciné, repris par l'eau et par de l'acide chlorhydrique concentré, fut additionné de chlorure stannique; il se produisit immédiatement un trouble, et après quelques heures il se déposa un précipité blanc du sel double de césium, dont la pureté après lavage fut constatée au spectroscope.

Sur la densité et le point d'ébullition de l'anhydride chlorochromique, par M. THORPE (2).

L'anhydride chlorochromique CrO^2Cl^2, débarrassé de l'excès de chlore par une série de distillations dans un courant d'acide carbonique, commence à bouillir à 114° (sous la pression de 733 millimètres), puis le thermomètre monte rapidement à 116° et reste stationnaire à 116°8, température à laquelle passent les 5/6 du produit. Walter avait indiqué le point d'ébullition 118°, à 760 millimètres de pression. L'anhydride chlorochromique paraît se décomposer en partie par la distillation.

(1) *Silliman's Americ. Journal*, t. XLVII, p. 178. Mars 1869.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 161. Février 1869.

La densité à 25° a été trouvée égale à 1,920; Walter avait trouvé 1,71, chiffre évidemment trop faible puisque l'anhydride chlorochromique est plus dense que l'acide sulfurique.

Sur quelques combinaisons azotées du phosphore, par M. GLADSTONE (1).

Le produit brut qu'on obtient en saturant plus ou moins complétement l'oxychlorure de phosphore par du gaz ammoniac est un mélange de deux amides qu'il n'est pas possible de séparer du sel ammoniac formé en même temps. Ces deux amides prennent naissance d'après les équations :

$$POCl^3 + 2AzH^3 = PCl^2(AzH^2)O + AzH^4Cl$$
$$POCl^3 + 4AzH^3 = PCl(AzH^2)^2O + 2AzH^4Cl.$$

Le dernier atome de chlore ne peut pas être enlevé par un excès d'ammoniaque, car il faudrait chauffer, et à 300° il y a décomposition complète. L'auteur n'a pas pu obtenir la phosphotriamide de M. H. Schiff.

Phosphonitrile (biphosphamide). Le mélange précédent étant chauffé avec du sel ammoniac, il perd tout le chlore et une partie de l'azote, et il reste, comme on sait, la biphosphamide de Gerhardt PAzO, pour laquelle l'auteur propose le nom de phosphonitrile. Ce composé dérive théoriquement des sels ammoniacaux des trois acides phosphoriques par élimination de tous les éléments de l'eau :

$$P(AzH^4)H^2O^4 - 3H^2O = PAzO$$
$$P(AzH^4)O^3 - 2H^2O = PAzO$$
$$P^2(AzH^4)^2H^2O^7 - 5H^2O = 2PAzO.$$

Acide pyrophosphonitrilique. M. Holmes a déjà obtenu quelques combinaisons de cet acide, qui ne paraît pas pouvoir être isolé. Lorsqu'on soumet à la calcination le pyrophosphotriamate de potassium (2), il perd 2 molécules d'ammoniaque et le résidu renferme le sel potassique de l'acide pyrophosphonitrilique :

$$P^2Az^3H^6KO^4 - 2AzH^3 = P^2AzKO^4.$$

Ce sel reste à l'état d'un verre transparent, insoluble dans l'eau, qui fournit cependant avec l'eau, lorsqu'il est réduit en poudre impalpa-

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t. VII, p. 15. — *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 442, 1869, n° 7.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 40 (1869).

ble, une solution qui donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin, dense, renfermant à peu près P^2AzAgO^4; on obtient de même un sel de cuivre. L'auteur fait remarquer que l'équation ci-dessus indique une perte de 15,9 p. $^0/_0$, tandis qu'en réalité la perte n'est que de 10,8 p. $^0/_0$.

L'acide pyrophosphotriamique lui-même, chauffé au rouge sombre, perd une quantité d'ammoniaque correspondant sensiblement à l'équation

$$P^2Az^3H^7O^4 - AzH^3 = P^2Az^2H^4O^4;$$

le résidu, qui offre la composition indiquée par l'équation, forme une masse grise, demi-fondue, insoluble dans l'eau, mais se décomposant peu à peu au contact de cette dernière en donnant des amides acides et des sels ammoniacaux, parmi lesquels domine l'acide pyrophosphamique; on y trouve aussi de l'acide tétraphosphamique.

La formule $P^2Az^2H^4O^4$ peut se représenter par $P^2Az(AzH^4)O^4$, qui est le sel ammoniacal de l'acide phosphonitrilique; la transformation de ce sel en acide pyrophosphamique est indiquée par l'équation

$$P^2Az(AzH^4)O^4 + 2H^2O = P^2AzH^5O^6 + AzH^3.$$

L'auteur a obtenu précédemment, avec l'acide tétraphospho-pentazotique (*loc. cit.*, p. 41), un sel d'argent qui renferme $P^4Az^4H^4Ag^2O^7$, correspondant à un acide que l'auteur nomme *tétraphospho-tétrimidique* $P^4(AzH)^4H^2O^3$; il paraît résulter de l'acide pentazotique par élimination de AzH^4. La liqueur filtrée du sel d'argent, débarrassée de l'excès d'argent par l'hydrogène sulfuré, possède les caractères des acides tétraphosphotétramique et pyrophosphodiamique; la formation de ceux-ci doit être attribuée à la présence de l'acide azotique.

Sur l'action des phosphates sodiques en présence de l'oxygène actif sur les sels manganeux, par M. C. BRAUN (1).

Le chlorure manganeux donne avec le métaphosphate de soude un précipité floconneux blanc qui devient gris-violet lorsqu'on l'agite avec du peroxyde de plomb, et qui se dissout alors dans l'acide chlorhydrique avec une coloration violet-rouge; c'est la même combinaison qui paraît rester pour résidu lorsqu'on reprend par l'eau le produit de la fusion de l'acide phosphorique et du sesquioxyde de manganèse; la poudre rose qui reste renferme :

$$Mn^2P^3O^9 + H^2O.$$

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 340.

Le pyrophosphate de soude se comporte comme le métaphosphate, seulement la solution chlorhydrique du précipité est d'un beau violet-bleu; cette réaction peut être utilisée pour caractériser le manganèse; on la produit le plus facilement en ajoutant à la solution à essayer une solution concentrée de pyrophosphate de soude, puis de l'oxyde puce de plomb, et agitant, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique. Les acides acétique et formique empêchent cette réaction, qui en général est très-sensible. La coloration est due à la formation d'acide permanganique.

Le phosphate de soude ordinaire donne avec les sels manganeux un précipité blanc, se colorant en violet par le peroxyde de plomb, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une coloration brune en donnant du chlorure manganique. Si l'on ajoute un sel manganeux à un excès de phosphate sodico-ammonique, il se produit à l'ébullition un précipité cristallin soyeux :

$$Mn^2PO^4 + H^2O.$$

Si, avant de faire bouillir, on ajoute du peroxyde de plomb à la liqueur, il y a, quand on fait bouillir, dégagement d'ammoniaque et formation d'un précipité gris violacé.

Sur une nouvelle réaction de l'or, par M. C. BRAUN (1).

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfure d'or dans le sulfure ammonique, elle se recouvre d'une couche d'or; il faut employer du sulfure ammonique à peu près incolore, et éviter le contact de l'air; la couche d'or devient brillante lorsqu'on la chauffe. Cette réaction est très-sensible, mais il faut laisser le zinc en contact pendant 48 heures si la solution renferme peu d'or.

Sur quelques sels basiques de zinc et de cuivre, par M. F. REINDEL (2).

Le sulfate basique de zinc, obtenu par l'ébullition de sulfate de zinc en excès avec de l'ammoniaque, forme une poudre terne, blanche, que l'eau décompose très-lentement; en effet les eaux de lavage sont acides et renferment du zinc (sulfate neutre). Séché à l'air, ce sel basique renferme

$$\left.\begin{matrix}8ZnO\\16HO\end{matrix}\right\} SO^3;$$

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 339.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 371, 1868, n° 6.

il perd 9HO à 110°; à 200°, il perd encore HO, enfin à 250° il ne renferme plus que 1 molécule d'eau. Par un lavage prolongé à l'eau, ce sel devient

$$\left.\begin{matrix}9ZnO\\12HO\end{matrix}\right\}SO^3,$$

retenant également 1 molécule d'eau à 250°.

Lorsqu'on fait bouillir ces sels basiques avec une solution de sulfate de cuivre, on obtient des sulfates basiques de cuivre.

Dans la préparation de ce sulfate basique de zinc, l'auteur a obtenu un sel ammoniacal en beaux cristaux, représentant des segments d'octaèdres. Ce sel renfermait $ZnO,AzH^4O,6HO,SO^3$.

Lorsqu'on fait agir des alcalis ou des carbonates alcalins sur une solution bouillante renfermant équivalents égaux de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium, on obtient un oxychlorure qui, séché à l'air, renferme, si l'on a employé la potasse,

$$\left.\begin{matrix}7CuO\\9HO\end{matrix}\right\}CuCl;$$

il est bleu verdâtre, inaltérable par l'eau, soluble dans les acides; il perd 13,36 p. °/₀ d'eau à 250° (7,5HO) en se colorant en rouge-brun, et cède alors un peu de chlorure cuivrique à l'eau. Si l'on a employé l'ammoniaque pour préparer l'oxychlorure, celui-ci renferme

$$\left.\begin{matrix}6CuO\\7HO\end{matrix}\right\}CuCl.$$

Sur quelques réactions de l'acide bromonitreux, par M. L. de KONINCK (1).

L'auteur a cherché à obtenir des dérivés nitrosés par l'action du bromure de nitrosyle (acide bromonitreux) AzOBr sur les matières organiques, mais sans succès; il a à cette occasion constaté quelques réactions qui montrent que ce bromure est bien le bromure de l'acide nitreux.

Ce bromure a été préparé en saturant de bioxyde d'azote du brome refroidi à —10°. Sa solution alcoolique, ajoutée à une solution alcoolique d'aniline jusqu'à ce que l'eau précipite du mélange une huile solidifiable, donne naissance à du bromhydrate d'aniline et à du diazoamidobenzol. Cette réaction a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Aniline.}}{2C^6H^5AzH^2} + AzOBr = \underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{C^6H^5Az^2(AzH)C^6H^5} + H^2O + HBr.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 199.

Avec le nitrate d'aniline, on obtient du bromure de diazobenzol. Ces réactions sont semblables à celles de l'anhydride azoteux.

La potasse transforme le bromure d'azotyle en bromure et azotite de potassium; l'oxyde de mercure donne de l'anhydride azoteux et du bibromure de mercure.

Désulfuration des composés sulfurés, par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

Le plomb, l'argent, le mercure et le fer agissent comme le cuivre sur la sulfocarbanilide; les produits sont les mêmes. Les auteurs ont poursuivi leurs expériences sur divers composés sulfurés.

Sulfure de carbone. Le cuivre, à 250°, donne une masse noire renfermant du sulfure de cuivre et du charbon, retenant encore 20 0/0 de soufre. Le fer réduit agit à 250-270°, et le produit de la réaction traité par l'acide chlorhydrique, dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré et fournit des flocons foncés renfermant 35 0/0 de soufre et 15 0/0 de fer, montrant sous le microscope quelques indices de cristallisation. Cette substance paraît être une combinaison de fer avec un sulfure inférieur du carbone.

Hyposulfite de sodium. Le cuivre agit sur ce sel, fondu dans son eau de cristallisation, en donnant du sulfite de sodium. La solution aqueuse ne se transforme en sulfite que par une action prolongée du cuivre à 170°.

Hydrogène sulfuré. Le cuivre et l'argent agissent à peine sur ce gaz sec, à l'abri de l'air. Du cuivre, conservé dans une solution d'hydrogène sulfuré, produit un dégagement lent d'hydrogène; l'argent est sans action, même après plusieurs semaines. L'action du cuivre est d'autant plus faible que ce métal, employé à l'état de poudre, a été plus fortement calciné; le contact du platine active beaucoup son action. L'argent platiné agit à peine sur la solution de ce gaz.

Le plomb divisé ne décompose que très-lentement la solution d'hydrogène sulfuré. Le fer réduit et la limaille de zinc en dégagent rapidement de l'hydrogène, mais ce dégagement cesse bientôt avec le zinc, à cause de la couche de sulfure qui vient envelopper ce métal.

L'hydrogène sulfuré, en présence de l'air, est rapidement décomposé par le cuivre. Si l'on fait passer ce gaz, mélangé d'air, sur du cuivre en poudre, la décomposition a lieu avec élévation de température qui

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 241.

va quelquefois jusqu'à l'incandescence, et il se forme du sulfure de cuivre et de l'eau.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur du cuivre placé dans une solution alcoolique de nitrobenzine, il y a une action très-rapide ; il se forme du sulfure de cuivre, de l'eau et les différents produits de réduction de la nitrobenzine.

Avec le plomb, il se forme de l'aniline et une quantité de benzidine plus considérable qu'avec le cuivre ; avec le fer, ce dernier produit n'apparait pas et il se forme surtout de l'aniline. L'azobenzide, qui n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré seul, fournit immédiatement de la benzidine en présence du cuivre, du plomb, etc. Dans ce cas, il se forme même de l'hydrazobenzide, ce qui montre que l'hydrogène sulfuré peut agir comme hydrogénant.

Sulfhydrate et sulfure d'ammonium. Ces composés ne sont attaqués que lentement par le cuivre, mais avec énergie par le cuivre platiné; il se forme du sulfure de cuivre cristallisé (1). Cette réaction peut être utilisée comme source d'hydrogène naissant. L'action du cuivre pur sur le sulfhydrate est activée par la chaleur, en donnant d'abord du sulfure d'ammonium, puis de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Le sulfure d'ammonium n'est attaqué que lentement, même par le cuivre platiné.

Une solution de sulfure jaune d'ammonium devient rapidement incolore lorsqu'on l'agite avec du cuivre, et il se forme du sulfure $(AzH^4)^2S$ exempt d'hyposulfite; le plomb et l'argent agissent comme le cuivre. Les polysulfures de potassium et de sodium sont de même facilement transformés en monosulfures.

Sur les nitrites cobaltico-potassiques, par M. C. BRAUN (2).

Le précipité jaune que l'on obtient en ajoutant du nitrite de potassium et de l'acide acétique à une solution cobaltique a pour composition d'après M. Stromeyer :

$$3KOAzO^3 + Co^2O^3,2AzO^3 + 2HO.$$

Suivant M. Erdmann, le sel obtenu avec des solutions neutres renferme $3KO,3CoO,6AzO^3 + HO$, et celui obtenu avec des solutions acides, $3KO,Co^2O^3,6AzO^3 + 3HO$. L'auteur a repris l'étude de ce dernier sel,

(1) D'après M. Kenngott le sulfure de cuivre cristallise dans le système orthorhombique, en prismes basés ou quelquefois pyramidés, doués de l'éclat métallique.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 313.

qu'il a préparé en ajoutant à du chlorure de cobalt pur de l'azotite de potassium et de l'acide acétique jusqu'à forte réaction acide, et exposant le mélange pendant 2 jours à une douce température; puis, après lavage, il a desséché le précipité à 40-50°. L'analyse ne suffit pas pour faire connaître la nature de ce sel, car elle ne montre pas à quel état est le cobalt, c'est pourquoi l'auteur a étudié quelques-unes de ces réactions. La potasse bouillante colore ce sel en jaune-vert. La soude, la baryte, la chaux, l'altèrent en mettant de l'hydrate Co^2O^3HO en liberté; le phosphate ordinaire de soude la transforme en un précipité vert brunâtre dont les eaux-mères renferment de l'acide azoteux. Le pyrophosphate de soude donne une solution brune qui avec le cyanure de potassium et l'acide acétique donne la belle coloration rose du nitrocyanure cobaltico-potassique.

Le carbonate d'argent mis en ébullition avec l'azotite double en sépare de l'oxyde cobaltique, et la liqueur filtrée dépose par le refroidissement de longs cristaux aciculaires. Le sulfate ferreux donne à l'ébullition de l'hydrate ferrique et un dégagement d'acide azoteux.

Si, à une solution neutre d'azotite de potassium, on ajoute un sel cobalteux neutre, il se produit à l'ébullition un précipité jaune foncé, et il se dégage de l'oxyde d'azote; il y a donc réduction de l'acide azoteux par l'oxyde cobalteux.

L'analyse du nitrite double a été faite en dosant la potasse, puis l'acide azoteux par le permanganate de potasse, et enfin le cobalt, qui évidemment existe à l'état de sesquioxyde. Voici la composition très-complexe qu'assigne l'auteur à ce sel double :

$$3(Co^2O^3.3AzO^3 + 4KOAzO^3 + 2HO)$$
$$+ 2(Co^2O^3HO.2AzO^3 + KO.AzO^3 + 3HO).$$

Le sel double ammoniacal a une composition analogue.

Le précipité obtenu par M. Erdmann avec des solutions neutres paraît être un mélange de plusieurs sels.

L'auteur donne également une formule très-compliquée pour le sel de Stromeyer.

Sur une nouvelle classe de combinaisons cristallisées de platine, par M. R. SCHNEIDER (1).

Lorsqu'on ajoute peu à peu une solution chlorhydrique, moyennement concentrée, de 3 molécules de chlorure stanneux à une solu-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVI, p. 105, 1869, n° 1.

tion de 1 molécule de chlorure de platine (renfermant 0^{gr},01 de platine par centimètre cube) contenue dans un flacon bien bouché, la solution se colore peu à peu en rouge-brun très-foncé, sans qu'il se produise de précipité. Après 12 heures de repos, à l'abri de l'air, si l'on neutralise par l'ammoniaque, on obtient un précipité brun-noir volumineux. Si l'on ajoute assez de chlorure stanneux, la liqueur surnageante est incolore, ou à peu près, et ne renferme plus de platine.

Il paraît se former là une combinaison de sesquioxyde d'étain (oxyde stannoso-stannique) et de sous-oxyde de platine :

$$2PtO^2 + 6SnO = Pt^2O + 3Sn^2O^3 \text{ (1).}$$

Ce qui tend à prouver qu'il se forme un sous-oxyde de platine, c'est que cette coloration brune se produit aussi par l'addition de chlorure stanneux à une solution d'oxyde platinique décolorée par l'acide sulfureux et ne renfermant par conséquent que de l'oxyde platineux.

Le précipité brun, desséché sur de l'acide sulfurique, forme des fragments brillants et fragiles, perdant un peu d'eau à l'air, mais sans subir d'altération, même à une température assez élevée ; une calcination dans de l'hydrogène fournit un mélange d'étain et de platine.

La composition de ce produit n'est pas très-constante, surtout à cause de son affinité pour l'oxygène, à l'état humide. Préparé avec beaucoup de soin, il renferme 29,10 p. $^0/_0$ de platine, 57,05 d'étain et 13,85 d'oxygène (la formule $Pt^2Sn^6O^{10}$, correspondant à l'équation ci-dessus, exige 31 de platine, 56 d'étain et 13 d'oxygène). Il paraît avoir une constitution analogue à celle du pourpre de Cassius. Par l'action des alcalis, une partie du platine se dissout à l'état d'oxyde, l'autre se dépose à l'état spongieux ; il reste en même temps un résidu renfermant du platine, de l'étain et de l'alcali. Ce résidu insoluble, obtenu par l'action de la soude, renfermait 50 p. $^0/_0$ de platine, 29,3 d'étain, 6,0 de sodium et 13,5 d'oxygène, et correspondait à la formule empirique $Na^2Pt^2Sn^2O^6$.

Oxysulfoplatinostannate platinopotassique. — Si l'on fond 4 parties du composé $Pt^2Sn^6O^{10}$ (*stannate stannoso-sous-platineux*), séché à 100°, avec 6 parties de carbonate de potassium et 8 à 10 parties de soufre dans un creuset couvert, et qu'on reprenne la masse fondue par l'eau, on obtient une solution brune et un résidu cristallin rouge, insoluble dans l'eau. On obtient le même produit en fondant 6 parties de noir de platine avec 3 parties de bisulfure d'étain (or mussif), 12 parties de car-

(1) S = 118 ; Pt = 197,4 ; O = 16.

bonate de potassium et 12 parties de soufre : les trois quarts du platine passent dans cette combinaison, le dernier quart forme du sulfoplatinate de potassium soluble.

La poudre cristalline ainsi obtenue, vue au microscope, présente des tables hexagonales, à éclat métallique, jaunes ou rouge grenat, selon leur épaisseur. L'eau ne la dissout ni ne l'altère; l'acide chlorhydrique la colore en gris-noir, en lui enlevant du potassium, mais *sans dégagement d'hydrogène sulfuré* ou d'un autre gaz; le résidu, exempt de potassium, n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, et à peine par l'eau régale.

Chauffée dans de l'hydrogène, la poudre cristalline rouge ne fournit pas d'eau, mais de l'hydrogène sulfuré; on enlève ainsi les deux tiers du soufre, et le résidu forme une poudre dense gris-brun, ne cédant que peu de chose à l'eau qui devient jaune, alcaline et ne laisse précipiter que quelques flocons bruns (sulfure de platine et d'étain) par l'acide chlorhydrique. Cet acide enlève au résidu de la réduction tout l'alcali, sans dégagement notable d'hydrogène sulfuré, et il reste une poudre volumineuse brune qui laisse un résidu de platine et d'étain métalliques, lorsqu'on la chauffe dans de l'hydrogène. Le gaz chlorhydrique sec, dirigé sur la poudre cristalline rouge, produit un peu de vapeur d'eau, ce qui indique que la poudre n'est pas exempte d'oxygène, et l'eau enlève au produit du chlorure de potassium; le résidu, calciné à l'air, donne de l'acide sulfureux, de l'oxyde stannique et du platine.

Soumise à l'analyse, la poudre cristalline rouge a fourni des chiffres très-rapprochés de la formule $Pt^3SnK^2S^6O$, qui peut s'exprimer par :

$$\left.\begin{matrix}Sn\\K^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S^2\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Pt\\K^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S^2\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Pt''\\Pt''\\Sn^{IV}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S^2\\S^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Pt''\\Pt''\\Pt^{IV}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S^2\\S^2\end{matrix}.$$

C'est une molécule complexe, renfermant de l'oxysulfostannate et de l'oxysulfoplatinate de potassium unis aux sulfures stannique, platineux et platinique, et qu'on peut représenter aussi par une chaîne fermée :

$$\begin{matrix}Pt'' & - & S\\ | & & |\\ Pt^{IV} & = & S^2\\ | & & |\\ K^2 & & O\\ | & & |\\ Sn^{IV} & = & S^2\\ | & & |\\ Pt'' & - & S\end{matrix}$$

Par l'action de l'acide chlorhydrique, ce composé ne fournit que du chlorure de potassium et de l'eau, tandis que le groupement des sulfures reste inaltéré; par l'action de l'hydrogène, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, du platine est mis en liberté et il reste un oxysulfure

$$\begin{array}{ccc} Pt'' & - & S \\ | & & | \\ K^2 & & O \\ | & & | \\ Sn'' & - & S \end{array}$$

décomposable par l'acide chlorhydrique en laissant un résidu de sulfure platinostanneux.

Oxysulfoplatinostannate de sodium. — On n'obtient pas cette combinaison en fondant le stannate stannosoplatineux avec du soufre et du carbonate de soude; on n'obtient dans ces circonstances, comme produit principal, que des aiguilles brillantes grises qui ne renferment que du soufre, du platine et de l'étain, mais peu de sodium. L'auteur reviendra sur ce composé. Pour préparer la combinaison sodique, il faut faire fondre 2 parties du composé $Na^2Pt^2Sn^2O^6$ (voir plus haut) avec 3 parties de potasse et 3 parties de soufre; ou bien 1 partie de noir de platine, 1/2 partie de sulfure stannique, 3 parties de potasse carbonatée, 1/6 de carbonate de soude desséché et 3 parties de soufre. Il est à remarquer qu'on n'obtient la combinaison sodique que si l'on fait intervenir une forte proportion de potasse.

Cette combinaison sodique ressemble tout à fait à la combinaison potassique correspondante, elle est seulement d'un rouge plus brun et ses cristaux paraissent plus petits.

Sur un alliage de zinc et de fer, par M. OUDEMANS (1).

On sait que le zinc fondu dissout le fer; l'auteur a eu occasion d'examiner une masse métallique qui s'était déposée à la longue dans un vase de fer dans lequel on opérait la fusion du zinc. Cette masse avait une cassure brillante, plus blanche et plus lamelleuse que celle du zinc. Elle se dissolvait dans les acides avec un dégagement tumultueux d'hydrogène et renfermait 4,6 p. % de fer, soit $FeZn^{18}$.

Sur des sulfosels nouveaux, par M. R. SCHNEIDER (2).

Sulfoferrite de potassium $K^2Fe^2S^4 = Fe^2S^3.K^2S$. On admet en général que la pyrite cuivreuse renferme du sesquisulfure de fer, fonction-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 56, 1869, n° 1.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVI, p. 461, 1869, n° 3.

nant comme acide, mais on n'avait pas encore établi cette fonction d'une manière directe. L'auteur a pu réaliser des combinaisons qui la mettent en évidence.

Lorsqu'on chauffe une partie de fer pulvérisé, 6 parties de carbonale de potassium sec et 6 parties de soufre dans un creuset spacieux, on obtient une masse fondue qui cède à l'eau du sulfure et de l'hyposulfite de potassium, tandis qu'il reste une grande quantité d'aiguilles déliées et flexibles, brillantes, de couleur pourpre et réunies en une masse feutrée ; ces cristaux sont encore plus beaux lorsqu'on mélange la potasse de 1/6 de son poids de soude.

Ce produit a pour composition $Fe^2K^2S^4$, soit

$$\left.\begin{matrix} K \\ (Fe^2)^{VI} \\ K \end{matrix}\right\} S^4 = \begin{matrix} S & - & K \\ | & & \\ (Fe^2)^{IV} & \equiv & S^2. \\ | & & \\ S & - & K \end{matrix}$$

Chauffé à l'air, il brûle avec production d'acide sulfureux, d'oxyde ferrique et de sulfate de potassium. Chauffé à l'abri de l'air, il ne s'altère pas, mais fonce seulement momentanément en couleur.

Les acides, même très-étendus, l'attaquent rapidement, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il perd 1 atome soufre en conservant sa forme, mais en devenant noir et se dissolvant alors dans les acides sans dépôt notable de soufre; ce sulfosel réduit renferme $K^2Fe^2S^3$.

Ce sulfoferrite est analogue aux ferrites décrits autrefois par Schaffgotsch et obtenus par l'action de l'oxyde ferrique sur les carbonates alcalins.

Si dans cette préparation on remplace le carbonate potassique par du carbonate de sodium, on obtient une poudre cristalline formée de petites aiguilles déliées, rouge pourpre, qui, outre le soufre, renferment de l'oxygène.

Sulfobismuthite de potassium $K^2Bi^2S^4 = Bi^2S^3.K^2S$. Ce composé s'obtient comme le précédent, en fondant 6 parties de carbonate potassique, 6 parties de soufre et 1 partie de bismuth; le produit fondu, lavé à l'eau, laisse des aiguilles à éclat métallique, d'un gris d'acier, souvent accolées normalement à un cristal plus volumineux, et terminées par un pointement octaédrique. Ce produit supporte une température élevée, à l'abri de l'air, sans subir d'altération; calciné au contact de l'air, il brûle en laissant un résidu qui paraît renfermer du sulfate de potassium et du sulfate basique de bismuth. L'acide chlorhydrique le décompose totalement, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'auteur a étendu ces recherches à d'autres sulfures, considérés comme sulfures basiques, et a observé des faits analogues, notamment avec les sulfures de cuivre, de plomb, de cadmium, de zinc, de nickel et de cobalt. Ces sulfures se dissolvent dans les sulfures alcalins fondus.

Dans certains cas, le sulfure métallique se sépare par le refroidissement; le *sulfure de plomb*, par exemple, se sépare en cristaux plumeux, dont la forme est différente de celle de la galène; d'autres fois, le sulfure métallique cristallise par refroidissement du sulfure alcalin: tel est le sulfure de cuivre.

Le platine dans les mêmes conditions fournit des tables hexagonales d'un gris bleu.

Sur un alliage cristallisé de zinc et de calcium, par M. de RATH (1).

Cet alliage a été obtenu en préparant le calcium par la méthode de M. Caron. Il renferme $Zn^{12}Ca$ (95,11 de zinc, 4,90 de calcium). Il est formé de petits octaèdres à base carrée groupés en plaques régulières suivant la grande diagonale et la diagonale de la base.

L'angle au sommet de ces octaèdres est de 134°30′, le rapport du grand axe aux axes secondaires est 0,4619 : 1. La densité de cet alliage, prise dans le pétrole, a été trouvée égale à 6,3726; mis en contact avec l'eau, il se recouvre aussitôt de bulles d'hydrogène.

On n'a encore observé le zinc pur que cristallisé dans le système rhomboédrique; cet alliage tend à montrer qu'il peut aussi cristalliser dans le système de l'octaèdre à base carrée, car le calcium, qui n'est du reste que dans la proportion de 5 p. $^0/_0$, est isomorphe avec le zinc dans beaucoup de combinaisons. G. Rose a décrit antérieurement un alliage cristallisé dans le système cubique, de zinc et de cuivre; il en a conclu que le zinc pouvait aussi cristalliser dans le système cubique. Ce métal serait donc trimorphe.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVI, p. 434. Mars 1869.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage du cuivre précipité à l'état métallique, par M. Cl. ULGREN (1).

La meilleure méthode pour précipiter le cuivre dans un état compacte et facile à laver consiste à le précipiter par électrolyse (2).

Voici la disposition employée par l'auteur : un cylindre de verre, fermé à sa partie inférieure par une vessie, reçoit une tige de zinc, supportée par un bouchon et communiquant par une lame de zinc avec une capsule de platine dans laquelle on plonge la partie inférieure du cylindre de verre; cette capsule reçoit la solution cuivrique, qui doit être du sulfate, additionnée d'environ 1/30 de son volume d'acide sulfurique; enfin, dans le cylindre de verre, on introduit une solution de sel marin.

Dans ces conditions, le cuivre se dépose peu à peu sur les parois de la capsule de platine; le dépôt est complet après trois ou quatre heures et, si le dégagement d'hydrogène a été un peu faible, le cuivre ainsi déposé est compacte, facile à laver et à peser; si le dégagement d'hydrogène a été un peu énergique, le cuivre est pulvérulent; on peut éviter cet inconvénient en ne faisant pas trop plonger le cylindre de zinc dans la solution de chlorure de sodium.

Quand la solution cuivrique renferme de l'arsenic, ce dernier se dépose en partie avec le cuivre, auquel il communique une teinte bronzée s'il est en petite quantité et une coloration noire s'il est plus abondant; une autre portion se dégage à l'état d'hydrogène arsénié.

Le zinc, le cobalt, le nickel, le fer, ne sont pas précipités avec le cuivre. On peut de cette manière doser 1/100 de milligramme de cuivre, d'après l'auteur.

Dosage de l'ammoniaque et de l'acide azotique dans les solutions très-étendues, par M. J. NESSLER (3).

M. Chapman (4) a cherché à utiliser pour le dosage de l'ammoniaque la coloration produite par la solution alcaline d'iodure mercurico-potas-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 442 (1868).

(2) M. Lecoq de Boisbaudran a déjà indiqué cette méthode avec les précautions qu'il faut prendre pour qu'elle donne des résultats exacts. Voir *Bulletin de la Soc. chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 468, et t. XI, p. 35. (*Réd.*)

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 415 (1868).

(4) *Bullet. de la Soc. chim.*, nouv. série, t. IX, p. 311 (1868).

sique dans les solutions ammoniacales très-étendues. L'auteur fait remarquer que pour employer cette méthode, les liqueurs que l'on compare doivent être exactement à la même température, car celle-ci a une influence considérable sur la coloration. Ce réactif peut précipiter l'ammoniaque, si la liqueur est très-alcaline, et l'on peut alors, en traitant le précipité par la soude et le sulfure de sodium, en dégager l'ammoniaque, recevoir celle-ci dans de l'acide chlorhydrique et la précipiter par le chlorure platinique.

Si l'on veut doser l'acide azotique par ce procédé, il faut d'abord en opérer la réduction à l'état d'ammoniaque.

Sur le dosage de l'azote à l'état de volume, par M. H. SCHIFF (1).

L'auteur propose, pour mesurer l'azote qui se dégage par la combustion des matières organiques azotées avec de l'oxyde de cuivre, un petit appareil qui permet la suppression de la cuve à mercure et qui évite les transvasements de gaz.

L'appareil consiste en une burette verticale graduée, de 120 cent. cubes de capacité, terminée à sa partie supérieure par un robinet en verre et munie à sa partie inférieure, qui est fixée sur un pied en plomb, de deux tubulures diamétralement opposées; l'une, qui se relève un peu, sert à faire arriver le gaz; on commence par y verser un peu de mercure, de manière à dépasser de 1 à 2 millimètres la soudure de ce tube. L'autre tubulure, qui est horizontale et placée un peu plus haut que la première, est reliée par un tube de caoutchouc, enduit intérieurement de paraffine, à un ballon portant une tubulure inférieure et supporté par un anneau porté par la burette elle-même et mobile de haut en bas.

On introduit de la potasse dans ce ballon, puis, après avoir ouvert le robinet supérieur et bouché la tubulure du mercure, on soulève le ballon de manière à ce que la burette se remplisse complétement de potasse, après quoi l'on referme le robinet et l'on met la tubulure inférieure en communication avec le tube à combustion. Il est aisé de s'assurer de l'expulsion de l'air par l'acide carbonique; en effet, s'il reste de l'air, celui-ci se rend dans le haut de la burette et il est aisé de le faire sortir en soulevant un peu le ballon à potasse et ouvrant un instant le robinet. La combustion terminée, la lecture du gaz se fait facilement en établissant l'égalité de niveau dans la burette et dans le ballon.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 430 (1868).

Sur le dosage du brome et de l'iode, à côté du chlore, par M. O. HUSCHKE (1).

M. Siewert (2) avait annoncé que la méthode de Field, basée sur les affinités différentes du chlore, du brome et de l'iode pour l'argent, était défectueuse. L'auteur a repris l'étude de cette question et a confirmé la bonté de la méthode de Field. Pour doser ensemble les trois halogènes dans une solution, on partage celle-ci en trois parties égales, qu'on précipite toutes trois par de l'azotate d'argent; l'un des précipités est pesé directement, un autre est mis en digestion pendant une heure avec les 5/6 du poids du premier précipité de bromure de potassium, puis recueilli, séché et pesé; le troisième précipité est mis en digestion avec une quantité d'iodure de potassium dépassant de 1/6 le poids du premier précipité. Le poids d'iode est donné en multipliant par le rapport

$$\frac{I}{AgI - AgBr} = 2{,}706$$

la différence de poids entre les deux derniers précipités; le brome est indiqué par la différence entre le deuxième précipité et le premier, diminué de la quantité d'iodure d'argent correspondant à l'iode trouvé; on multiplie cette différence par le rapport 1,795. Le chlore, enfin, est indiqué par différence.

Sur la désagrégation des silicates par les fluorures, par M. F. MOHR (3).

MM. Rammelsberg et Hermann ont remarqué que les fluorures attaquent beaucoup plus facilement les silicates lorsque l'on a préalablement calciné ceux-ci après les avoir pulvérisés. Les silicates naturels cristallisés diminuent tous de densité lorsqu'on les calcine, ce qui tend à indiquer qu'ils renferment la modification cristallisée de la silice.

L'opale, fortement calcinée, ne diminue pas de densité; la densité de l'épidote diminue de 0,1310; celle de la labradorite, de 0,1639; celle du feldspath adulaire, de 0,210; celle de la lépidolithe, de 0,308; pour la hornblende, cette diminution est de 0,3903; pour l'augithe, de 0,4612; pour l'axinite, de 0,4790; pour le grenat, de 0,6800.

Tous ces minéraux, qui à l'état naturel résistent à l'action des acides,

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 434 (1868).

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 145.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 291 (1868).

sont attaqués très-facilement après la calcination. L'acide fluorhydrique gazeux désagrége très-facilement ces minéraux calcinés, sans qu'il reste un résidu insoluble dans les acides, comme cela arrive fréquemment lorsque l'attaque a lieu sans calcination préalable.

Sur un nouveau réactif du nickel, par M. C. BRAUN (1).

Si l'on ajoute une solution de nickel à du sulfocarbonate de potassium, il se produit uue coloration rouge-brun, qui est rose si les solutions sont très-étendues. Cette réaction peut être utilisée pour la recherche du nickel. Pour préparer le réactif, on sature 125 cent. cubes d'une lessive de potasse à 5 pour cent, par de l'hydrogène sulfuré, puis on y mélange une quantité égale de potasse et on chauffe doucement pendant deux jours avec 10 cent. cubes de sulfure de carbone, et l'on sépare la solution jaune du sulfure de carbone non combiné.

Pour constater, à l'aide de ce réactif, la présence du nickel dans une solution, on commence par précipiter le cobalt, s'il y en a, par le nitrite de potassium, puis on ajoute à la liqueur filtrée de l'ammoniaque, du sel ammoniac, et l'on précipite par du sulfure ammonique incolore; la solution étant évaporée fortement fournit un précipité de sulfure de nickel qu'on recueille, qu'on lave à l'acide chlorhydrique et qu'on redissout, après incinération du filtre, dans de l'acide azotique. On évapore enfin cette dernière solution, on reprend le résidu par de l'eau et l'on ajoute le réactif.

Sur un nouveau moyen de distinguer le cobalt du nickel, par M. C. BRAUN (2).

Si l'on étend assez une solution de cobalt pour qu'elle paraisse incolore, si on l'agite ensuite avec quelques cristaux de pyrophosphate de soude jusqu'à dissolution, puis qu'on ajoute de l'hypochlorite de soude, il se forme une solution brune, dont la coloration est due à du phosphate de cobalt : à une certaine concentration, la solution est presque noire. Dans les mêmes conditions, le nickel donne une solution incolore. On peut ainsi retrouver le cobalt à côté du nickel; seulement il faut éviter une élévation de température, sans quoi les deux métaux sont précipités à l'état d'oxydes noirs.

L'hypochlorite de soude est aussi un bon réactif pour distinguer et

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 345.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 348.

même pour séparer quantitativement les deux métaux ; les plus petites quantités de nickel donnent ainsi une coloration noire.

Sur le dosage de l'acide titanique, par M. D. FORBES (1).

Dans l'analyse des silicates titanifères, il n'y a qu'une portion d'oxyde de titane qui reste avec la silice; une autre portion se dissout. L'auteur recommande de précipiter par l'ammoniaque la liqueur privée de silice, de redissoudre dans l'acide sulfurique le précipité d'alumine, d'hydrate ferrique et d'acide titanique, de neutraliser approximativement par de la soude, puis de faire bouillir avec beaucoup d'eau en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique qui empêche l'acide titanique d'entraîner plus que des traces d'oxyde de fer dans sa précipitation. Pour retrouver l'acide titanique retenu par l'acide silicique, on chauffe celui-ci pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique dans un creuset de platine. Après refroidissement on verse le tout dans une grande quantité d'eau, en évitant que la température ne s'élève, on filtre pour séparer la silice, et après neutralisation de l'excès d'acide sulfurique par de la soude, on fait bouillir pour précipiter l'acide titanique.

Dans beaucoup de cas, on peut séparer tout l'acide titanique d'un coup; à cet effet, on traite le minéral porphyrisé par de l'acide sulfurique au creuset de platine, à une température voisine du point d'ébullition, mais sans faire bouillir; après quelques heures, on laisse refroidir, on verse le mélange dans l'eau et l'on fait bouillir la liqueur filtrée, après avoir saturé l'excès d'acide par de la soude. S'il y a beaucoup de fer en présence, il faut ajouter quelques gouttes d'acide azotique à la solution, avant de faire bouillir. L'acide titanique ainsi obtenu doit être calciné avec du carbonate d'ammoniaque pour le priver de l'acide sulfurique entraîné; il est jaunâtre après calcination; s'il était plus coloré, cela tiendrait à du fer et il faut alors le fondre avec un bisulfate alcalin, redissoudre et faire de nouveau bouillir après addition de quelques gouttes d'acide azotique.

Le résidu du traitement par l'acide sulfurique est alors désagrégé par les carbonates alcalins et le liquide, séparé de la silice, ajouté à celui d'où s'est séparé l'acide titanique.

Dans la recherche du titane dans les fers, on le cherche ordinairement dans le résidu insoluble dans les acides; mais ici encore il en passe une partie dans la solution; pour le retrouver, on ajoute de

(1) *Chemical News*, 1869, p. 3. — *Zeitsch. für Chemie*, t. v, p. 222.

l'ammoniaque de manière qu'il commence à se former un précipité permanent d'hydrate ferrique; on recueille ce précipité qui renferme tout l'acide phosphorique et l'acide titanique; on isole ce dernier en redissolvant le précipité dans l'acide sulfurique et en continuant comme ci-dessus.

CHIMIE ORGANIQUE.

Nouveaux modes de formation de l'oxysulfure de carbone, par M. LADENBURG (1).

Lorsqu'on chauffe à 110°, en tube scellé, de l'urée avec du sulfure de carbone, il se dégage à l'ouverture du tube un gaz brûlant avec une flamme bleue; ce gaz, débarrassé d'hydrogène sulfuré par un lavage à l'acétate de plomb, possède les propriétés de l'oxysulfure de carbone. Avec l'eau de baryte, il donne du carbonate et du sulfure de baryum. Ce gaz s'est formé par la réaction :

$$COAz^2H^4 + CS^2 = CSAzH,AzH^3 + COS.$$

Si l'on opère comme l'a fait M. Fleury, en présence d'alcool, il se forme du mercaptan et de l'acide carbonique. Néanmoins, on peut aussi observer la production d'oxysulfure.

L'acide thiacétique, qui renferme le groupe COS, doit pouvoir de diverses circonstances produire de l'oxysulfure de carbone, notamment par l'action de la chaleur ou de l'électrolyse, ou par l'action du brome.

Chauffé vers 300°, il donne un gaz dont les trois quarts sont formés d'hydrogène sulfuré, le reste d'oxysulfure de carbone; en même temps, le tube se recouvre d'un fort dépôt de charbon.

L'oxamide est décomposée à 200° par le sulfure de carbone, suivant l'équation :

$$C^2O^2Az^2H^4 + CS^2 = CSAzH,AzH^3 + COS + CO.$$

Il y a en outre production d'un peu d'hydrogène sulfuré.

L'acétamide donne une réaction moins nette, qui ne commence que vers 210°; si l'on chauffe plus fort (250°), les tubes font explosion. Le gaz qui se produit renferme beaucoup d'hydrogène sulfuré, de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*. t. I, p. 273; t. II, p. 53 et 271.

l'oxyde et de l'oxysulfure de carbone, ainsi que de l'acide cyanhydrique et de l'hydrogène ou un hydrocarbure (pas d'acétylène); le résidu renferme du sulfocyanate d'ammonium et de l'acétamide. Si la réaction a lieu en présence d'alcool, il se forme en outre du mercaptan et du bisulfure d'éthyle.

La production du mercaptan pouvait être due à la réaction :

$$C^2H^6O + CS^2 = C^2H^6S + COS;$$

mais l'alcool et le sulfure de carbone ne donnent pas d'oxychlorure.

Sur l'oxysulfure de carbone, par M. A. W. HOFMANN (1).

On sait que la triéthylphosphine s'unit à 1 molécule de sulfure de carbone, donnant de belles aiguilles rouges, et que cette réaction est très-sensible pour le sulfure de carbone. En faisant arriver de l'oxysulfure de carbone dans un ballon dont les parois sont mouillées avec de la triéthylphosphine, l'auteur a obtenu également un enchevêtrement de cristaux rouges, identiques avec les précédents. Cette formation n'était due qu'à la présence de traces de sulfure de carbone. Pour s'en assurer, l'auteur a lavé le gaz oxysulfure de carbone par une solution éthérée de triéthylphosphine, qui se colora en rouge; mais le gaz recueilli sur le mercure ne produisait plus cette réaction. La triéthylphosphine dissout environ son volume d'oxychlorure, mais sans s'y combiner.

Combinaisons d'éthylène-sodium, par M. WANKLYN (2).

Les cristaux obtenus par l'action du sodium sur l'alcool donnent, par l'action de la chaleur, le composé NaC^2H^4,OH, d'une densité très-faible, résistant à la température d'ébullition du mercure. Cette substance, traitée par l'acide acétique, donne un acétate d'éthylène-sodium :

$$NaC^2H^4,OC^2H^3O.$$

On obtient de même du valérianate d'amylène-sodium :

$$NaC^5H^{10},OC^5H^9O.$$

Ces composés, traités par l'eau, donnent de l'alcool et les sels sodiques correspondants.

L'auteur admet que dans ces composés le sodium est triatomique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 73.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 64.

et que le radical qui en résulte est monoatomique $(Na'''(C^2H^4)'')'$. Cette monovalence s'explique tout aussi bien par la monoatomicité du sodium $(Na'(C^2H^4)'')'$, ainsi que l'a fait remarquer M. Wichelhaus à la suite de cette communication.

Action de la potasse alcoolique sur l'oxysulfure de carbone, par M. C. BENDER (1).

L'oxysulfure de carbone, préparé par la méthode de M. Than, se dissout dans la potasse alcoolique; cet oxysulfure peut être complétement débarrassé de sulfure de carbone par des morceaux de caoutchouc non vulcanisé placés dans un tube en U qu'on refroidit à — 20°. La solution alcoolique de potasse, après avoir absorbé à froid une grande quantité d'oxysulfure, se prend en une bouillie cristalline; on recueille les cristaux, on les exprime et on fait recristalliser dans de l'alcool chauffé vers 69°, qu'on refroidit brusquement par de l'eau à 0°, car il y aurait une décomposition partielle si on laissait refroidir lentement. Il se dépose ainsi des aiguilles blanches, ressemblant au xanthogénate de potassium et renfermant $\mathrm{C^3H^5SO^2K}$. Ce sel se dissout dans l'eau, avec abaissement de température; l'alcool le dissout très-facilement, mais non l'éther. Il commence à se décomposer à 100° et à 170° la décomposition est complète :

$$2\mathrm{C^3H^5SO^2K} = \mathrm{COS} + (\mathrm{C^2H^5})^2\mathrm{S} + \mathrm{CO^3K^2}.$$

Sa solution aqueuse se décompose par la chaleur suivant l'équation :

$$2\mathrm{C^3H^5SO^2K} + 2\mathrm{H^2O} = \mathrm{H^2S} + \mathrm{CO^3K^2} + 2\mathrm{C^2H^6O} + \mathrm{COS}.$$

Par l'action de la chaleur sur sa solution alcoolique, il se produit de l'oxysulfure de carbone, du sulfure de carbone et un précipité cristallin. M. Debus (2) a obtenu un corps ayant la même composition, par l'action de la potasse alcoolique sur l'éthersulfocarbonate d'éthyle; M. Chancel, en faisant passer de l'acide carbonique dans une solution alcoolique de mercaptide de potassium, est arrivé au même résultat. Le composé de l'auteur présente avec le composé de M. Debus une si grande ressemblance dans les réactions, qu'il y a très-probablement identité; l'acétate de plomb donne avec sa solution un précipité cristallin; le sulfate de cuivre, un précipité résineux jaune. Le sublimé corrosif donne avec le sel de M. Debus un léger précipité, tandis qu'il

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 137. Novembre 1868.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e sér., t. XXXVI, p. 234 (1852).

vient surnager une huile jaune; avec le composé de l'auteur, il se forme un abondant précipité cristallin, soluble dans un excès de sublimé; par le repos, ce précipité jaunit, et si on le chauffe, il donne un composé cristallin jaune rougeâtre. Avec l'azotate d'argent il se forme un précipité soluble dans un excès d'azotate, ce que ne mentionne pas M. Debus.

Les précipités cadmique, zincique et nickelique ne se forment que lentement, ou en chauffant. Le chlorure ferrique produit un précipité jaune, devenant bientôt rougeâtre et ne s'altérant pas par la chaleur. Le sulfate ferreux pur ne produit qu'après quelque temps, ou si l'on chauffe, un précipité noir; il en est de même du chlorure de cobalt. Le chlorure d'or donne un précipité jaunâtre, devenant bientôt gris, puis brun.

L'auteur ne se prononce pas sur la formule rationnelle qu'il faut assigner à ce composé potassique; les trois formules suivantes sont possibles :

$$CS\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK,\end{matrix}\right. \quad CO\left\{\begin{matrix}SC^2H^5\\OK\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad CO\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\SK.\end{matrix}\right.$$

Sur l'éthylène-chlorure ferreux, par M. J. KACHLER (1).

Lorsqu'on chauffe à une haute température, en tubes scellés, une solution de chlorure ferrique avec de l'éther, on obtient des cristaux incolores, assez instables, qui constituent une combinaison d'éthylène et de chlorure ferreux, analogue à l'éthylène-chlorure platineux de Zeise, et qui renferme $C^2H^4,FeCl^2$.

Sur les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'urée, par MM. M. SCHMELTZER et C. BIRNBAUM (2).

Lehmann a observé un phosphate d'urée dans l'urine d'un porc nourri avec du son; il admettait que ce composé cristallisé représentait de l'acide phosphorique dont 1 molécule d'eau était remplacée par de l'urée; les auteurs, doutant de l'exactitude de la formule de Lehmann, ont entrepris l'étude du phosphate d'urée.

Si l'on évapore sur de l'acide sulfurique une solution concentrée d'acide phosphorique additionnée d'urée, on obtient une solution sirupeuse sursaturée; quelquefois le liquide cristallise par l'agitation; si l'on y jette un cristal de phosphate d'urée, la cristallisation se déter-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 254. 1868, n° 4.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, 206.

mine rapidement, avec élévation de température et dégagement d'acide carbonique. Par une recristallisation de la masse cristalline ainsi obtenue, les auteurs recueillirent deux espèces de cristaux; d'abord de gros cristaux rhomboïdaux, puis des prismes carrés; ces derniers étaient du phosphate acide d'ammonium $AzH^4,H^2P^2O^4$. Les premiers étaient la combinaison observée par Lehmann, et leur composition correspondait à la formule :

$$CH^4Az^2O,H^3PO^4.$$

Ce phosphate d'urée est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il est inaltérable à l'air sec. A 100° il se décompose en dégageant de l'eau, puis, si l'on élève la température, de l'ammoniaque, et il reste de l'acide métaphosphorique.

Le sulfate de magnésium ne précipite la solution de cette combinaison qu'après addition d'ammoniaque, ce qui indique que l'urée n'y joue pas le rôle d'une diammoniaque; elle pourrait à la vérité jouer le rôle d'une seule molécule d'ammonium, mais alors la combinaison devrait précipiter l'azotate d'argent en jaune, ce qu'elle ne fait aussi qu'après addition d'ammoniaque. Ces caractères sont ceux de l'acide phosphorique. Une molécule de la combinaison phosphorique, additionnée de 2 mol. de carbonate potassique, donne du phosphate dipotassique K^2HPO^4 et de l'urée; si celle-ci neutralisait en partie l'acide phosphorique, elle n'aurait pas dû être mise en liberté par une quantité de potasse insuffisante pour former le phosphate tripotassique. La combinaison d'acide phosphorique et d'urée se comporte donc comme l'acide phosphorique libre.

Les auteurs ont encore obtenu une autre combinaison qui renferme $(CH^4Az^2O)^3H^6P^2O^8$; lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse, il se sépare un précipité cristallin qui n'est autre que de l'acide cyanurique; l'acide phosphorique produit donc en solution aqueuse le même dédoublement que celui qu'a observé M. Weltzien avec l'anhydride phosphorique.

Sur l'hydroxylurée, par MM. C. DRESLER et R. STEIN (1).

L'hydroxylurée $Az^2CH^4O^2$ se forme par la transformation du cyanate d'hydroxylamine. On dissout du nitrate d'hydroxylamine sirupeux dans 2 à 3 parties d'alcool absolu; on refroidit cette solution à — 10 ou — 15° et l'on y ajoute peu à peu la quantité proportionnelle de

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 202.

cyanate de potassium dissous dans aussi peu d'eau froide que possible; si, par le mélange, la température s'élevait au-dessus de 0°, il faudrait de nouveau refroidir avant d'ajouter la totalité du cyanate; par l'addition d'éther anhydre à la solution alcoolique, séparée du salpêtre, il ne doit pas se séparer de couche aqueuse, mais seulement des cristaux de salpêtre; s'il se formait une couche aqueuse, il faudrait ajouter plus d'alcool absolu, puis 1 à 2 volumes d'éther, filtrer de nouveau, et évaporer au bain-marie; l'hydroxylurée se dépose par le refroidissement de la solution concentrée; on la fait recristalliser dans l'alcool absolu. Toutes ces opérations doivent être menées rapidement.

L'hydroxylurée est soluble dans l'eau; elle cristallise en aiguilles de sa solution aqueuse bouillante. L'éther la précipite de sa solution dans l'alcool absolu froid, dans lequel elle est du reste assez peu soluble, en lamelles rhomboïdales dont les angles aigus sont tronqués. Ses solutions sont neutres.

Elle fond à 128-130° et se décompose avec effervescence si on la maintient en fusion : il se sublime du carbonate d'ammoniaque et le résidu est formé principalement d'urée ordinaire ou de ses produits de décomposition; cette décomposition résulte sans doute d'un dédoublement en acide cyanique et hydroxylamine; l'urée résulterait alors de la réaction subséquente des produits de décomposition. La potasse décompose l'hydroxylurée avec production d'ammoniaque; l'acide azotique, avec un abondant dégagement de gaz.

L'hydroxylurée réduit l'azotate d'argent et l'oxyde de mercure à l'état métallique, l'oxyde de cuivre en présence de potasse à l'état d'oxydule; s'il n'y a pas de potasse, l'oxyde de cuivre fournit un précipité vert clair. Le chlorure ferrique colore la solution d'hydroxylurée en violet; en présence de l'eau, la coloration est passagère; en présence de l'alcool, elle est plus stable, et si le chlorure est en excès, la coloration est vert foncé ou presque noire si les solutions sont concentrées; l'acide chlorhydrique détruit ces colorations.

Les auteurs ne sont pas parvenus à obtenir les sels d'hydroxylurée, celle-ci se décomposant facilement en présence d'un acide.

Si, dans la préparation de l'hydroxylurée, on ne prend pas les précautions indiquées, on n'en obtient que fort peu ou pas du tout. Mais il se forme alors d'autres produits, dont un seul a été examiné; il résulte, soit directement, soit indirectement, de l'action de l'acide cyanique sur l'hydroxylamine, et renferme $Az^3C^2H^5O^3$. Voici dans quelles conditions on peut l'obtenir :

On mélange des solutions aqueuses, moyennement concentrées,

de cyanate de potassium et de sulfate d'hydroxylamine; on précipite le sulfate potassique formé par l'alcool absolu, puis on ajoute de l'éther à la solution alcoolique filtrée; il se sépare ainsi une couche aqueuse renfermant de l'urée et d'autres produits non étudiés. On décante la solution éthérée, on distille l'éther et l'on concentre finalement sur de l'acide sulfurique; à mesure que la concentration augmente, il se produit un dégagement d'ammoniaque et l'on obtient finalement une masse cristalline verdâtre qui, soumise à une recristallisation dans l'alcool absolu, renferme $Az^3C^2H^5O^3$. Ce composé représente une combinaison de 2 molécules d'acide cyanique avec 1 molécule d'hydroxylamine, ou bien 2 molécules d'hydroxylurée, moins 1 molécule d'hydroxylamine :

$$2CAzOH + AzH^3O = Az^3C^2H^5O^3$$
$$\text{ou}\quad 2Az^2CH^4O^2 - AzH^3O + Az^3C^2H^5O^3.$$

Il représente l'*hydroxylbiuret*. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool aqueux, mais l'alcool absolu ne le dissout que peu, même à l'ébullition, et l'addition d'éther l'en précipite en prismes microscopiques rhomboïdaux. Les solutions sont neutres.

Il fond à 134° et se décompose alors subitement; la potasse et l'acide azotique l'attaquent comme l'hydroxylurée. Il réduit la solution ammoniacale d'azotate d'argent. Chauffé avec un excès d'oxyde de cuivre, il s'y combine en formant des aiguilles très-fines, d'un vert clair. Il réduit les solutions alcalines de cuivre et d'oxyde de mercure. Pas de coloration avec le chlorure ferrique.

La solution chlorhydrique faible du composé $Az^3C^2H^5O^3$, concentrée sur de l'acide sulfurique, fournit du sel ammoniac et de l'hydroxylurée.

L'acide chlorhydrique a donc opéré la séparation de 1 molécule d'acide cyanique :

$$Az^3C^2H^5O^3 - CAzHO = Az^2CH^4O^2.$$

Un excès d'acide produirait évidemment la décomposition de l'hydroxylurée mise en liberté.

Les auteurs mentionnent encore un produit de décomposition obtenu dans la préparation de l'hydroxylurée : ayant abandonné pendant une nuit la solution alcoolique dans laquelle s'était faite la réaction, ils y ont trouvé, outre de l'ammoniaque libre et de l'urée ordinaire, un sel potassique difficilement soluble dans l'alcool fort. Ce sel renfermait $Az^6C^4H^9O^6K$.

Il représente 2 molécules du composé précédent (hydroxylbiuret),

dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par du potassium. Il cristallise en aiguilles, et se décompose rapidement quand on le chauffe. Le chlorure ferrique le colore en rouge cerise.

Sur la préparation de l'urée sulfurée, par M. Emerson REYNOLDS (1).

L'auteur a reconnu que le sulfocyanate d'ammonium donne de l'*urée sulfurée*, comme le cyanate donne de l'urée; on introduit dans un grand flacon 500 grammes de sulfocyanate d'ammonium sec, qu'on chauffe à 170° (le sulfocyanate fond à 159°, et non à 147°); si l'on se maintient à cette température, il se forme à peine des traces de sulfure de carbone. On laisse refroidir à 100°, puis on traite la masse par de l'eau à 80° et l'on filtre rapidement pour séparer une matière noire qui s'est formée. Après quelques heures, la solution laisse déposer de longues aiguilles soyeuses qu'on fait recristalliser dans aussi peu d'eau bouillante que possible. On obtient ainsi soit des cristaux déliés, soit des prismes rhomboïdaux gros et courts qui sont l'urée sulfurée $CS(AzH^2)^2$. Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution est neutre, sa saveur amère; elle n'est pas colorée par le chlorure ferrique. L'action prolongée de l'eau, à une température de 140°, la transforme de nouveau en urée. La potasse, chauffée avec elle sous pression, la décompose suivant l'équation :

$$CSAz^2H^4 + 2H^2O = 2AzH^3 + CO^2 + H^2S.$$

Les acides sulfureux et chlorhydrique la décomposent d'une manière analogue; par son ébullition avec de l'acide azotique étendu, elle donne facilement de l'acide sulfurique; le permanganate de potassium l'oxyde de même, et met de l'azote en liberté.

L'urée sulfurée fond à 149°; chauffée sur la lame de platine, elle se volatilise sans résidu; chauffée dans un tube, elle fournit du sulfure d'ammonium et du sulfure de carbone, puis il distille une huile colorée et il reste un corps blanc ressemblant à l'hydromellon de Liebig.

Si, à la solution aqueuse d'urée sulfurée, on ajoute de l'acide azotique de 1,25 de densité, en empêchant l'élévation de température, on obtient un sel cristallin peu soluble dans l'acide azotique.

Ce précipité, qui est très-altérable, doit être exprimé dans du papier et séché dans un courant d'air sec; même par une exposition de quel-

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 1, 1869. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 99.

ques heures dans le vide, il se décompose avec une faible explosion. C'est, ainsi que l'a montré l'analyse, de l'azotate d'urée sulfurée,

$$CSH^4Az^2.HAzO^3.$$

L'auteur n'a pu obtenir ni l'oxalate, ni le chlorhydrate d'urée sulfurée.

Lorsqu'on ajoute peu à peu à une solution d'urée sulfurée une solution neutre de chlorure d'or, chaque goutte occasionne un précipité verdâtre qui disparaît de nouveau; si l'on arrête cette addition lorsque la coloration ne disparaît plus immédiatement, on obtient, après évaporation, de beaux cristaux nacrés, monocliniques, renfermant $(CSH^4Az^2)^2ClAu$. Si l'on continue au contraire l'addition de chlorure d'or, il se forme un précipité jaune rougeâtre, dont l'instabilité n'a pas permis d'en faire l'analyse; l'auteur présume qu'il renferme $(CSH^4Az^2)Cl^2Au$.

Le chlorure de platine fournit également plusieurs combinaisons avec l'urée sulfurée; l'une d'elles est caractéristique: Si l'on ajoute une solution neutre de chlorure platinique à une solution d'urée sulfurée en excès, il se forme un précipité cristallin rouge, apparaissant sous le microscope en longues aiguilles prismatiques réunies en aggrégations plumeuses; ce précipité doit être lavé rapidement, d'abord à l'eau, puis à l'alcool, exprimé dans du papier et séché rapidement à une température qui ne doit pas dépasser 80°. Une fois purifié, ce sel est assez stable; l'auteur lui assigne la formule

$$\left.\begin{matrix}(CSH^4Az^2)^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}Pt^{IV}HCl.$$

Si, au contraire, on ajoute la solution d'urée sulfurée à un excès de chlorure de platine acide, il ne se produit qu'au bout d'un certain temps un précipité brun sale qu'on ne débarrasse que difficilement de l'excès de chlorure de platine. L'auteur assigne à ce précipité, d'après le dosage de platine, la formule

$$\left.\begin{matrix}CSH^4Az^2\\ Cl^3\end{matrix}\right\}Pt^{IV}\ (1).$$

Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution d'urée sulfurée et qu'on chauffe, le précipité d'abord formé se redissout et, s'il n'y a pas d'acide azotique, il finit par se former du sulfure d'argent. Si on laisse refroidir la solution, il s'en dépose une masse feutrée composée d'aiguilles soyeuses qu'on peut faire recristalliser dans l'eau acidulée d'acide azotique et qui paraît renfermer $(CSH^4Az^2)^2Ag^2O + 4H^2O$. Ce

(1) Cette formule ne paraît pas admissible. (*Réd.*)

composé est très-instable et doit être séché dans un courant d'air sec; chauffé doucement dans un tube, il perd d'abord de l'eau, puis se décompose avec une légère explosion en produisant un sublimé blanc et en laissant un résidu de sulfure d'argent.

Chauffe-t-on doucement, pendant une demi-heure, de l'urée sulfurée avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, il y a échange du soufre contre de l'oxygène, et l'on obtient du sulfure d'argent et de l'urée ordinaire. L'auteur pense que lorsqu'on fait bouillir du sulfocyanate d'ammonium avec de l'oxyde d'argent, il se forme d'abord de l'urée sulfurée, puis seulement de l'urée par suite de l'échange du soufre (1).

L'azotate neutre de mercure, ajouté à une solution étendue d'urée sulfurée, y produit après quelque temps un précipité cristallin qui paraît renfermer $(CSH^4Az^2)^2 3HgO + 3H^2O$. Il paraît exister d'autres combinaisons mercuriques de l'urée sulfurée.

L'auteur considère l'urée sulfurée comme la véritable sulfocarbamide et pense que sa formation est due à l'action de la chaleur sur le sulfocarbamate d'ammonium.

Action de l'urée sur le glycocolle, par M. A. GRIESS (2).

L'auteur a prouvé précédemment que l'urée agit sur les acides amidés aromatiques en produisant de nouveaux acides. Les acides amidés de la série grasse se comportent de même. C'est ainsi que le glycocolle fournit un composé qu'on obtient de la manière suivante :

On ajoute du glycocolle à de l'urée fondue, on fait bouillir ce produit avec un excès de baryte jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque résultant de l'excès d'urée ; on précipite la baryte par du carbonate d'ammoniaque et l'on ajoute de l'azotate d'argent à la liqueur filtrée concentrée; on obtient ainsi un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Ce composé est le sel d'argent du nouvel acide; il renferme $C^3H^5Az^2O^3Ag$ et cristallise en lamelles d'un blanc d'argent.

L'acide obtenu à l'aide de ce sel d'argent cristallise, après purification, en tables ou en prismes incolores, facilement solubles à l'ébullition dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles à froid, à peine solubles dans l'éther. Cet acide fond vers 16° en se décomposant.

(1) Il est probable, comme le fait remarquer M. Fittig, que le sulfocyanate d'ammonium commence par se transformer en cyanate qui donne ensuite de l'urée. (*Réd.*)

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 106.

Il se forme d'après l'équation

$$C^2H^5AzO^2 + CH^4Az^2O = C^3H^6Az^2O^3 + AzH^3.$$

Glycocolle. Urée. Nouvel acide.

Synthèse de la créatine, par M. J. VOLHARD (1).

Cette synthèse, par la sarcosine (méthylglycocolle) et la cyanamide, est semblable à celle de la glycocyamine réalisée par M. Strecker avec le glycocolle et la cyanamide. On porte à 100° pendant quelques heures un mélange de solutions alcooliques de sarcosine et de cyanamide récemment préparée; par le refroidissement, il se dépose de petits prismes quadrangulaires ayant les propriétés et la composition de la créatine naturelle, $C^4H^9Az^3O^2 + H^2O$.

On réussit aussi en chauffant les solutions aqueuses des deux corps ou en abandonnant longtemps le mélange à lui-même. Dans ces derniers cas, il se forme en même temps un peu de créatinine et de flocons jaunes d'un composé incristallisable, insoluble dans l'eau. Le rendement de créatine est plus faible que ne l'indique la théorie.

La sarcosine avait été préparée par l'acide monochloracétique et la méthylamine.

Sur les chloraurates de créatinine et de sarcosine, par M. PODKOPAEW (2).

Le chlorurè de zinc et de créatinine obtenu dans la préparation de la créatinine de l'urine, des tissus, etc., peut renfermer de la sarcosine (Diakonow). Les chloraurates de ces bases, qu'on peut préparer directement par leurs combinaisons zinciques, se prêtent très-facilement à leur séparation.

Oxydation de l'acide éthylcrotonique, par MM. CHAPMAN et SMITH (3).

Dans le but de déterminer la nature des produits de l'oxydation lente des acides de la série acrylique, les auteurs ont soumis l'acide éthylcrotonique à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

L'acide éthylcrotonique, qui a été décrit par MM. Frankland et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 318.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1868, p. 220.— *Virchow's Archiv.*, t. XXIV.

(3) *Philosophical Magazine* (4), t. XXXVI, p. 290.

Duppa, a été préparé par l'action du trichlorure de phosphore sur l'éther diéthoxalique :

$$3\begin{cases} C(C^2H^5)^2OH \\ CO(C^2H^5)O \end{cases} + PCl^3 = 3\begin{cases} C(C^2H^4)(C^2H^5) \\ CO(C^2H^5)O \end{cases} + PO^3H^3 + 3HCl.$$

Ether diéthoxalique. Ether éthylcrotonique.

Par oxydation, il donne de l'acide acétique et de l'acide carbonique :

$$C^6H^{10}O^2 + O^7 = 2C^2H^4O^2 + 2CO^2 + H^2O.$$

Action de l'acétylène sur le sang, par M. A. BISTROW et O. LIEBREICH (1).

Comme l'oxyde de carbone, l'acétylène se combine à l'hémoglobine; mais la combinaison est plus instable qu'avec l'oxyde de carbone, car elle est réduite par le sulfure d'ammonium ou la liqueur de Stoke à l'état d'hémoglobine privée d'oxygène, ce qui n'a pas lieu par la combinaison avec l'*oxyde de carbone*. La couleur de la combinaison est la même dans les deux cas.

Sur la glycocollamide et la diamide diglycolamidique, par M. W. HEINTZ (2).

Lorsqu'on fait agir une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool absolu sur l'éther monochloracétique, on obtient de la glycocollamide (oxéthylènurée), la diamide de l'acide diglycolamidique et la triamide de l'acide triglycolamidique. La première ne se forme que lorsque l'ammoniaque est en grand excès; la dernière, au contraire, seulement lorsqu'il n'y a pas un excès d'ammoniaque, et la seconde prend naissance dans les deux cas. A la température ordinaire, il ne se forme que de la monochloracétamide, et si l'on chauffe à 100°, il se forme un produit sirupeux; le mieux est d'agir à 60 ou 70°. Si l'on veut préparer les amides tri- et diglycolamidiques, on évite l'emploi d'un excès notable d'ammoniaque; la réaction terminée, la solution renferme une substance cristalline; on laisse le produit exposé sur de l'acide sulfurique pour le débarrasser de l'ammoniaque restante, puis on y ajoute de l'éther absolu qui augmente le dépôt de matières solides; néanmoins il en reste encore en solution, car la liqueur filtrée donne, par le chlorure de platine, un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque et d'une autre base, résultant de l'ac-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1868, p. 220.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 177. Novembre 1868.

tion de HCl sur le chloroplatinate de triglycolamide-triamide. Les produits insolubles dans l'éther étant redissous dans l'eau, on peut, par la concentration dans le vide, séparer un peu de sel ammoniac; les eaux mères, étant alors additionnées d'alcool absolu, fournissent un précipité cristallin de chlorhydrates de diglycolamide-diamide et de triglycolamide-triamide qu'on lave à l'alcool, qu'on redissout dans l'eau et qu'on reprécipite par l'alcool. Les eaux mères de ces précipités, additionnées de chlorure de platine, fournissent les chloroplatinates des mêmes bases et d'ammoniaque, qu'on peut séparer par cristallisation dans l'eau bouillante; le moins soluble des trois est le chloroplatinate d'ammoniaque.

On traite la solution aqueuse des chlorhydrates par de l'oxyde d'argent et, après avoir précipité l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, on évapore sur de l'acide sulfurique et on reprend le résidu sec par de l'alcool absolu qui dissout la diamide et laisse la triamide qu'on fait cristalliser par redissolution dans l'eau; quant à la diamide, elle cristallise soit dans l'eau, soit dans l'alcool.

Pour préparer la glycocollamide, on abandonne pendant quelques jours, à la température ordinaire, un mélange de monochloracétamide avec 8 fois son volume d'alcool saturé d'ammoniaque; on chauffe ensuite pendant 24 heures à 60-70°. Après refroidissement, on filtre pour séparer le sel ammoniac précipité, on évapore sur de l'acide sulfurique pour chasser l'ammoniaque, on redissout dans un peu d'eau et on ajoute à la solution aqueuse une solution acide de chlorure de platine dans l'alcool, puis le double volume d'éther, et, après quelque temps de repos, on recueille le précipité et on le lave à l'alcool éthéré.

En reprenant ce précipité par un peu d'eau tiède, on dissout le chloroplatinate de glycocollamide, tandis que les chloroplatinates d'ammoniaque, de diamide et de triamide restent en majeure partie indissous. Le chloroplatinate de glycocollamide cristallise de sa solution aqueuse en cristaux volumineux.

Le *chloroplatinate de glycocollamide* $(C^2H^7Az^2OCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ cristallise en prismes clinorhombiques, avec des faces terminales très-obliques et tronquées sur les arêtes aiguës; il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool fort et dans l'éther; perd son eau à 151° et donne un sublimé de sel ammoniac lorsqu'on le chauffe plus fort.

Chlorhydrate de glycocollamide $C^2H^6Az^2O,HCl$. On traite la solution aqueuse concentrée de chloroplatinate par une quantité proportion-

nelle de sel ammoniac, on évapore la liqueur filtrée dans le vide, on redissout le résidu dans un peu d'eau et on précipite par un mélange d'alcool et d'éther. Il se dépose ainsi de longues aiguilles déliées, qu'on lave à l'alcool éthéré et qu'on fait recristalliser dans l'eau. Le chlorhydrate ainsi obtenu forme des aiguilles ou des prismes clinorhombiques très-aigus, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il ne perd pas de poids à 105°; chauffé avec précaution, il fond en un liquide incolore se concrétant en une masse cristalline, qui noircit et émet des vapeurs blanches en laissant un charbon poreux difficile à brûler.

Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de la baryte, la moitié de l'azote se dégage à l'état de l'ammoniaque, et il se forme du glycocolle. La solution aqueuse donne avec le chlorure d'or un sel double cristallisé en prismes rhomboïdaux droits, d'un angle de 114° environ, peu solubles dans l'alcool.

Le chloroplatinate de glycocollamide étant chauffé avec de l'alcool étendu, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine, il se forme une combinaison platinique ayant l'apparence de la murexide, soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'eau additionnée de son volume d'alcool; on l'obtient aussi comme produit accessoire de la préparation du chloroplatinate de glycocollamide.

La glycocollamide est difficile à isoler à cause de la facilité avec laquelle elle se dédouble, par l'évaporation de ses solutions, en ammoniaque et en glycocolle. Elle se sépare de son chlorhydrate par l'action de l'oxyde d'argent; par l'évaporation dans le vide de la liqueur filtrée, débarrassée par l'hydrogène sulfuré de l'argent dissous, il reste une masse sirupeuse très-alcaline, devenant bientôt solide, très-soluble dans l'eau, mais en perdant de l'ammoniaque. Si l'on traite ce résidu par de l'alcool absolu, dans lequel le glycocolle est insoluble, la glycocollamide se dissout et, si l'on évapore la liqueur alcoolique, on obtient des tables rhomboïdales microscopiques ou de fines aiguilles déliquescentes très-solubles dans l'eau, à laquelle elles communiquent une saveur fade et alcaline.

La glycocollamide absorbe l'acide carbonique de l'air, et sa solution, saturée d'acide carbonique, abandonne par l'évaporation un produit sirupeux, cristallisable, très-alcalin et faisant effervescence avec les acides.

Diamide diglycolamidique $\text{Ꞓ}^4H^9Az^3\text{Ꝋ}^2$. Ce composé est assez peu soluble dans l'eau, d'où il cristallise en tables rhomboïdales. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant que la triamide triglycol-

amidique, et s'en sépare par le refroidissement en lamelles brillantes ou en aiguilles aplaties; il est peu soluble dans l'alcool froid. Sa saveur est fraîche mais légèrement repoussante. Il a une réaction très-alcaline. Chauffé doucement, il fond en un liquide cristallisable, puis il perd de l'eau et du carbonate d'ammoniaque, en laissant un charbon très-poreux.

Chlorhydrate diglycolamidique $\text{Ꞓ}^4H^9Az^3\text{Ɵ}^2,HCl$. Soluble dans l'eau, d'où il cristallise en prismes rhomboïdaux aigus, peu solubles dans l'alcool. Sa réaction est acide. Chauffé, il fond en émettant des vapeurs blanches. Il ne se combine pas au bichlorure de mercure.

Son *chloroplatinate* $(\text{Ꞓ}^4H^9Az^3\text{Ɵ}^2,HCl)^2PtCl^4$ est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud et cristallise par le refroidissement en petites tables hexagonales allongées, d'un jaune d'or, appartenant au système rhomboïdal.

Le *chloraurate* $\text{Ꞓ}^4H^9Az^3\text{Ɵ}^2,HCl,AuCl^3$ cristallise de sa solution aqueuse bouillante en tables hexagonales très-minces, ayant deux angles de 86° environ et quatre angles de 137°. L'alcool bouillant l'abandonne en longues aiguilles à faces rugueuses; il est peu soluble dans l'alcool froid. Il fond en un liquide cristallisant par le refroidissement; chauffé plus fort, il se boursoufle, noircit et émet des vapeurs acides.

Sur la constitution de l'acide triglycolamidique, par M. W. HEINTZ (1).

Le mémoire de l'auteur a pour but de justifier la formule rationnelle qu'il a donnée autrefois de l'acide triglycolamidique (2), qu'il envisage comme 1 molécule d'ammoniaque dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical glycolique :

$$Az\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^2\text{Ɵ}\\H\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}\\\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^2\text{Ɵ}\\H\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}\\\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^2\text{Ɵ}\\H\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}\end{matrix}\right. .$$

tandis que M. Kolbe l'envisage comme un acide tricarbique (tricarbonsaüre), avec la formule

$$\left(C^2\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az\right)''' \begin{bmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\\C^2O^2\end{bmatrix} O^3,3HO.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 75. Janvier 1869.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 314 (1862).

Nous ne pouvons suivre l'auteur dans ses développements et nous nous bornerons à extraire de son mémoire quelques faits nouveaux relatifs à l'histoire de l'acide triglycolamidique.

L'acide triglycolamidique n'est pas sensiblement altéré par l'étain et l'acide chlorhydrique, même par une action continuée pendant 15 jours.

Le zinc et l'acide sulfurique ne donnent, comme l'a montré M. Luedecke, qu'un seul produit de réduction, l'acide éthyldiglycolamidique.

Chauffé pendant 10 heures à 150° avec de l'acide iodhydrique, l'acide triglycolamidique fournit de l'ammoniaque et de l'acide acétique.

L'amalgame de sodium n'agit que très-faiblement, de a même manière.

Chauffé à 200° avec un excès de soude, l'acide triglycolamidique ne donne que des traces d'ammoniaque. A 300°, la chaux sodée donne de l'ammoniaque, très-peu de diéthylamine, de l'acide acétique, mais point d'acides oxalique et acétique; il se produit en outre des gaz formés de 75,5 p. $^0/_0$ d'hydrogène, 24 p. $^0/_0$ de gaz des marais et 0,5 p. $^0/_0$ d'oxyde de carbone.

En chauffant pendant 17 heures à 190-200° de l'acide triglycolamidique avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se forme principalement de l'àcide diglycolamidique, un peu de glycocolle et fort peu d'ammoniaque. Cette réaction fournit un très-bon moyen pour obtenir l'acide diglycolamidique.

Sur quelques dérivés du méthylène, par M. A. BUTLEROW (1).

Le composé décrit autrefois par l'auteur comme dioxyméthylène a une densité de vapeur égale à 45 (H = 1); cette densité, établie par M. Hofmann, vient d'être confirmée par l'auteur lui-même. Ce composé est donc l'oxyméthylène, ou aldéhyde méthylique.

Seulement, à l'état solide la molécule paraît être triple et constituer du trioxyméthylène.

L'action de l'acide iodhydrique sur l'iodoforme donne un moyen commode pour préparer l'iodure de méthylène, ainsi que l'ont déjà fait voir MM. Kekulé et Hofmann. Pour obtenir un bon résultat, il faut maintenir pendant 24 heures à 150° un mélange d'iodoforme et d'acide iodhydrique saturé à 0°, en quantité telle qu'on obtienne une bouil-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 276.

lie fluide. On obtient ainsi 90 p. % du rendement théorique. Dans la préparation de l'oxyde de méthylène par l'action de l'oxalate d'argent sur l'iodure de méthylène, le rendement est très-faible, par suite sans doute d'une oxydation plus avancée ; l'auteur a cherché, mais en vain, à éviter cet inconvénient en faisant intervenir de la poussière de zinc dans la réaction.

Chlorure de méthylène CH^2Cl^2. Ce chlorure, préparé autrefois par l'auteur par l'action du chlore sur l'iodure de méthyle, avait été envisagé comme un isomère du chlorure de méthyle chloré de M. Regnault, qui attribuait à ce corps le point d'ébullition 30°,5, tandis que celui de l'auteur bout à 40-42°. Depuis, M. Perkin (1) a obtenu du chlorure de méthylène par réduction du chloroforme et a constaté son identité avec le chlorure de méthyle chloré qui bout, non à 30°, mais à 40-42°. L'auteur a repris l'étude du corps qu'il avait obtenu autrefois et a pu constater la même identité. Il ne paraît donc pas exister, comme l'indique du reste la théorie, de composés isomériques CH^2Cl^2.

Le chlorure de méthylène est un liquide incolore, mobile, ayant l'odeur et la saveur du chloroforme. Il est un peu soluble dans l'eau à laquelle il communique sa saveur; cette solubilité est plus grande à chaud, car la solution chaude se trouble par le refroidissement. Sa densité à 0° est égale à 1,3604 et son coefficient de dilatation pour 1°, entre 0° et + 20°, est 0,00137.

Oxyméthylène et ammoniaque. Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, à la température ordinaire, suivant l'équation :

$$(CH^2O)^6 + 4AzH^3 = C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O,$$

en donnant de l'hexaméthylénamine comme on le savait déjà. La formule de ce corps ne peut être dédoublée, car il forme un chlorhydrate bien cristallisé, $C^6H^{13}Az^4Cl$.

Sur une combinaison mercurique de l'acétylène, par M. H. BASSET (2).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz d'éclairage à travers une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, additionnée de potasse, on obtient un précipité jaune qui, séché, détone légèrement par la chaleur, en donnant un sublimé de mercure, d'iodure de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 49.

(2) *Chemical News*, 1869, p. 28.

mercure, et un résidu charbonneux. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il fournit un gaz combustible ayant l'odeur de l'acétylène et donnant avec le chlorure cuivreux ammoniacal le précipité rouge caractéristique de cet hydrocarbure. On obtient le même précipité jaune en plus grande abondance en faisant arriver dans la solution iodomercurique les gaz produits par la combustion d'une lampe de Bunsen brûlant intérieurement. Ce précipité, renfermant 70,24 p. % de mercure et 23,5 p. % d'iode, a probablement pour formule :

$$C^2HHgI + HgO.$$

Sur l'alcool méthylique artificiel, par M. Éd. LINNEMANN (1).

L'auteur a préparé l'alcool méthylique par l'action de l'acide azoteux sur la méthylamine préparée par l'acide cyanhydrique. Cet alcool bout à 66-66°5, sous une pression de 734 millimètres (à 67°1 corrigé). Sa densité à 21° est égale à 0,8574 (celui de l'esprit de bois a pour densité, d'après MM. Dumas et Peligot, 0,798 à 20°). Son iodure pur bout à 42°5 sous une pression de 738 millimètres; sa densité à 25° = 2,269. Pour transformer l'acide cyanhydrique en méthylamine, l'auteur emploie un grand flacon rempli de grenaille de zinc, portant une tubulure inférieure dans laquelle s'engage un siphon dont l'autre branche plonge jusqu'au fond d'un flacon un peu plus élevé dans lequel on place un mélange de 100 grammes d'acide cyanhydrique anhydre, 5 litres d'eau et 1 kilogramme d'acide sulfurique; on règle l'arrivée de ce mélange dans le premier flacon à l'aide d'un robinet adapté au siphon; le dégagement du gaz doit être lent et la température ne doit pas dépasser 30°. L'auteur a obtenu ainsi, avec 500 grammes d'acide cyanhydrique anhydre, 95 grammes de chlorhydrate de méthylamine sec.

Transformation de l'alcool méthylique en alcool éthylique, par M. A. SIERSCH (2).

On obtient de l'acétonitrile par l'action du cyanure de potassium sur le méthylsulfate; cet acétonitrile étant traité par du zinc et de l'acide sulfurique fournit de l'éthylamine, mais cette transformation est très-lente. L'éthylamine enfin, fournit l'alcool correspondant, par l'action

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 38. — *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 284.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 42. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 285.

de l'acide azoteux. L'alcool éthylique ainsi obtenu était mélangé d'alcool méthylique, provenant très-probablement d'une décomposition de l'acétonitrile pendant sa transformation en éthylamine.

Réduction de l'anhydride acétique à l'état d'alcool éthylique, par M. Éd. LINNEMANN (1).

L'amalgame de sodium agit vivement sur l'anhydride acétique; comme il est difficile de se mettre complétement à l'abri de l'humidité, on remarque bientôt l'odeur de l'aldéhyde. Si l'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, en présence encore d'un excès d'amalgame, l'odeur de l'aldéhyde devient plus prononcée, puis disparaît complétement. La solution renferme alors de l'acétate de sodium et de l'alcool. L'auteur explique la formation de l'alcool par les réactions successives :

$$1]\ (C^2H^3O)^2O - O = (C^2H^3O)^2,$$
$$2]\ (C^2H^3O)^2 + H^2 = 2(C^2H^3OH),$$
$$3]\ 2(C^2H^3OH) + 2H^2 + 2C^2H^5HO.$$

L'auteur a obtenu 15 grammes d'alcool de 400 grammes d'anhydride acétique. Cet alcool, complétement purifié, bouillait entièrement entre 77 et 77°5 sous une pression de 742 millimètres. Densité à 19° = 0,8086. Son iodure bouillait à 71-71°5 sous une pression de 740 millimètres, et sa densité à 19° était égale à 1,9265.

Synthèse de l'alcool propylique normal de fermentation, par M. Éd. LINNEMANN (2).

1. *Transformation de l'alcool éthylique en propionitrile.* — Cette transformation a été opérée par la distillation d'un mélange de sulfovinate de potassium et de cyanure de potassium; il distille un mélange de propionitrile, de cyanure d'éthyle et d'alcool qu'on traite par l'acide chlorhydrique pour détruire le cyanure d'éthyle, et qu'on rectifie. L'auteur a obtenu avec 20 kilogrammes de sulfovinate et autant de cyanure 2k,650 de propionitrile bouillant à 96-97°, d'une odeur éthérée agréable.

Le sel obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure d'éthyle pesait 270 grammes et était, non du chlorhydrate d'éthylamine pur, mais un mélange de chlorhydrates d'éthylamine, de di- et de triéthylamine, avec très-peu de sel ammoniac.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 249. Novembre 1868.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 251. Novembre 1868.

2. *Transformation du propionitrile en anhydride proprionique.* — L'auteur opère cette transformation non par la potasse, mais par l'acide sulfurique. Cette opération, qui peut donner lieu à des explosions, doit se faire de la manière suivante : On mélange, par petites portions, poids égaux de propionitrile et d'acide sulfurique mélangé d'abord à 3 parties d'eau pour 7 d'acide, en ayant soin d'éviter l'échauffement du mélange. Après 12 heures de repos on chauffe pendant 6 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant : il se forme deux couches dont l'inférieure finit par se concréter. On traite chaque couche séparément, pour en retirer le propionate de sodium et le nitrile inaltéré; on distille d'abord la couche solide avec de l'eau, pour séparer l'acide sulfurique et le sulfate d'ammoniaque qui restent dans le résidu; on neutralise le produit distillé par de la soude et l'on traite à nouveau l'acide sulfurique qui se sépare par le nitrile inaltéré. On fait bouillir avec un petit excès de soude la solution du propionate jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, puis on neutralise par de l'acide chlorhydrique, et on évapore à sec. Le propionate de soude ainsi obtenu est à la vérité déliquescent et très-soluble, mais il cristallise néanmoins aussi bien que l'acétate. Le sel desséché par fusion n'est que très-peu déliquescent en été. L'auteur en a obtenu 3 kilogrammes avec $2^k,650$ de propionitrile.

La préparation de l'anhydride proprionique par les chlorures de phosphore et le propionate de sodium sec ne donne que le tiers environ du rendement théorique d'anhydride impur, bouillant de 150 à 160°. Il vaut mieux faire agir sur le propionate le chlorure de propionyle obtenu par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide propionique. Pour obtenir cet acide libre, le mieux est de traiter par le gaz acide chlorhydrique sec le propionate de sodium fondu et pulvérisé, en refroidissant au commencement de la réaction; celle-ci terminée, on distille. L'acide propionique bout à 139° sous une pression de 742 millimètres (142°,5 corrigé), densité à 18° = 0,992.

Le trichlorure de phosphore réagit sur l'acide propionique à une douce chaleur; l'acide chlorhydrique formé entraîne facilement le chlorure de propionyle qui est très-volatil, aussi est-il bon de recevoir les produits non condensés dans de la soude pour régénérer du propionate.

Comme il est important que le chlorure de propionyle ne contienne pas d'acide chlorhydrique qui donnerait par sa réaction sur le propionate de sodium de l'acide propionique très-difficile à séparer de l'anhydride propionique, il faut prolonger longtemps l'ébullition

du chlorure et même y faire passer un courant d'air sec. Cette opération diminue beaucoup le rendement du chlorure.

L'anhydride propionique pur est un liquide incolore, bouillant à 164-166°, d'une densité de 1,01 à 18°. Avec 2 kilogrammes de propionate, l'auteur a obtenu 150gr d'anhydride bouillant au-dessous de 150°. 150gr de 150 à 160°, 400gr de 160 à 164°, 350gr de 164 à 166°.

3. *Transformation de l'anhydride propionique en alcool propylique.* — L'auteur opère par portions de 20gr d'anhydride et 300gr d'amalgame renfermant 5 p. °/₀ de sodium; les portions d'anhydride bouillant à 160-164° ont donné 4 p. °/₀ d'alcool propylique. Il se forme en outre un produit résineux insoluble, d'une odeur piquante, bouillant entre 100 et 300°.

L'alcool propylique normal primaire ainsi obtenu bout entre 87 et 94°; l'auteur ne le regarde pas comme tout à fait pur, mais il se différencie de l'alcool isopropylique par le produit d'oxydation qu'il donne avec l'acide chromique et qui est de l'*acide propionique* : c'est donc un *alcool primaire;* en même temps on sent l'odeur de l'aldéhyde; mais il ne se forme pas d'acide carbonique.

L'*iodure de propyle* dérivé de cet alcool a une densité de 1,7012 à 21°; il bout à 102°,5 (corrigé), 12° plus haut que l'iodure isopropylique. Le *bromure* bout entre 68 et 72° (8° plus haut que le bromure isopropylique); il est identique avec celui que M. Fittig a obtenu à l'aide de l'alcool propylique de fermentation.

Transformation de l'alcool isopropylique en alcool butylique, par M. A. SIERSCH (1).

L'auteur a transformé en isobutyronitrile, en le traitant par une solution alcoolique de cyanure de potassium, l'iodure isopropylique bouillant à 89-90°, obtenu par la glycérine. Après avoir purifié ce nitrile, l'auteur l'a réduit par l'hydrogène, pour le transformer en base amidée, qu'il a finalement transformée en l'alcool correspondant par l'action de l'acide azoteux.

L'alcool ainsi obtenu, bouillant de 75 à 78°, était encore liquide à — 4°, soluble en toutes proportions dans l'eau et possédant l'odeur de l'alcool isopropylique. L'analyse de cet alcool n'a pas conduit à des résultats satisfaisants; elle s'accorde avec la formule d'un hydrate $2(C^4H^{10}O) + H^2O$. Néanmoins, l'iodure qui en dérive et qui a été ob-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 261. Novembre 1868.

enu en petite quantité correspond bien à la formule C^4H^9I et bout entre 90 et 100°.

Sur l'isopropyl- et la diisopropylamine, par M. A. SIERSCH (1).

L'auteur a obtenu un mélange de ces deux bases par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'isobutyronitrile, mélangé de cyanure d'isopropyle, produit par l'action du cyanure d'isopropyle sur le cyanure de potassium. Les bases se séparent facilement par distillation fractionnée, l'isopropylamine bouillant à 31°,5 et la diisopropylamine à 83°,5.

L'*isopropylamine* (2), C^3H^9Az, est un liquide incolore, mobile, d'une odeur ammoniacale de saumure, soluble en toutes proportions dans l'eau. Elle bout à 31°,5, sous une pression de 743mm (32° Gautier); sa densité à 18° = 0,690.

Le *chlorhydrate* forme de petites aiguilles extrêmement déliquescentes. Le chloroplatinate est en écailles brillantes, d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Cette base est différente de la propylamine obtenue par M. Mendius à l'aide du propionitrile, et qui donne de l'acide propionique par oxydation. L'auteur n'a pas oxydé son isopropylamine, mais il l'a transformée en alcool identique avec l'alcool isopropylique.

La *diisopropylamine* $G^6H^{15}Az$ est un liquide limpide bouillant de 83,5 à 84°, sous une pression de 743mm. Densité à 22° = 0,722. Elle est peu soluble dans l'eau, brûle facilement, possède une saveur caustique et une odeur ammoniacale.

Le *chlorhydrate* forme des aiguilles très-déliquescentes; le *chloroplatinate* cristallise en grandes tables jaune-rouge, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'alcool éthéré.

Transformation des acides gras en alcools des séries parallèles, par M. O. VEIEL (3).

L'acide butyrique est oxydé par un mélange de manganèse et d'acide sulfurique et l'on obtient un produit éthéré dont le rendement est le plus fort lorsque l'acide sulfurique est étendu de son volume d'eau;

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 263. Novembre 1868.

(2) M. Arm. Gautier a également décrit cette base, qu'il a obtenue en décomposant l'éthylcarbylamine par la potasse. — *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 723. Août 1868. — *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 225.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 160. Novembre 1868.

avec l'acide concentré, on provoque une oxydation plus avancée. Le produit renferme, outre de l'acide butyrique inattaqué, des composés éthérés bouillant de 116 à 145° ; le thermomètre reste quelque temps stationnaire à 130°. Ce produit brut renferme $C^{6,5}H^{13}O^{2}$; saponifié par de la potasse, il ne fournit pas d'autre acide que l'acide butyrique; l'auteur admet que ce produit est un mélange d'éthers butyriques à alcools moins riches en carbone que l'acide butyrique; l'éther qui paraît dominer est le butyrate de propyle $C^{7}H^{14}O^{2}$ bouillant à 130°.

L'acide valérianique fournit de même du valérianate de méthyle. L'acide acétique donne un produit d'une odeur éthérée, duquel on n'a pas pu isoler d'éther défini. Ces oxydations ne donnent pas lieu à des produits non volatils.

M. Liebig avait annoncé que lorsqu'on distille un mélange, incomplétement saturé par de la soude, d'acides butyrique et valérique, le premier seul passe à la distillation, tandis que l'acide valérique est retenu à l'état de sel de soude; c'est précisément l'inverse que l'auteur a observé.

Action de l'acide azotique sur les bisulfures alcooliques, par M. Const. LUKASCHEWICZ (1).

L'acide azotique concentré transforme, comme on sait, les bisulfures alcooliques en acides sulfoconjugués; l'auteur a recherché s'il ne se formait pas aussi des produits intermédiaires. Du bisulfure d'éthyle s'attaque tranquillement lorsqu'on l'ajoute à de l'acide azotique de 1,2 de densité, étendu de son volume d'eau; il se dépose une huile brunâtre qu'on fait bouillir avec de l'eau jusqu'à décoloration; séchée sur du chlorure de calcium, cette huile renferme :

$$C^{4}H^{10}S^{2}O^{2} = (C^{2}H^{5})^{2}S^{2}O^{2};$$

l'auteur la nomme *oxybisulfure d'éthyle*. C'est un liquide incolore, limpide, d'une odeur alliacée, soluble dans l'alcool et l'éther, incristallisable par le froid et ne bouillant pas sans décomposition, mais on peut le distiller avec la vapeur d'eau. Il se dissout dans l'acide azotique concentré, et s'en sépare de nouveau lorsqu'on ajoute de l'eau; mais si l'on fait bouillir sa solution nitrique, il se transforme en acide sulféthylique. Le zinc et l'acide sulfurique transforment l'oxybisulfure en mercaptan.

Ce composé a, du reste, été obtenu par MM. H. Kopp, Lœwig et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 641.

Weidmann, par l'oxydation du mercaptan, et décrit sous le nom de *sulfite sulféthylique*.

Le bisulfure de méthyle donne de même, avec l'acide azotique étendu de 4 vol. d'eau, l'*oxybisulfure de méthyle* $(CH^3)^2S^2O^2$ qui constitue une huile incolore, plus dense que l'eau. Le bisulfure d'amyle donne un produit analogue.

Action de l'acide acétique sur l'éther et sur l'anhydride thiacétiques, par M. Const. LUKASCHEWICZ (1).

L'auteur a préparé l'éther thiacétique C^4H^8SO par l'action du chlorure d'acétyle ajouté peu à peu à du mercaptide de sodium; l'action a lieu immédiatement; à la fin seulement, il faut chauffer pendant deux à trois heures; après avoir précipité par l'eau, on lave le produit et on dessèche sur du chlorure de calcium l'huile ainsi obtenue. C'est un liquide bouillant à 117°.

L'acide azotique de 1,2 de densité, étendu de son volume d'eau, agit tranquillement sur l'éther thiacétique; le produit de la réaction est un liquide très-acide, soluble dans l'eau et constituant l'acide sulféthylique.

L'anhydride thiacétique s'obtient par l'action du chlorure d'acétyle sur le sulfure de potassium cristallisé dans l'alcool; c'est un liquide jaunâtre, bouillant à 121°; l'acide azotique faible ne l'attaque pas, mais l'acide concentré le transforme en acides acétique et sulfurique.

L'iodure d'acétyle et l'anhydride thiacétique ne réagissent pas l'un sur l'autre à 150-180°. Mais l'iodure d'acétyle réagit à 100° sur le sulfure d'éthyle, il se sépare des cristaux solubles dans l'eau et qui, traités par l'oxyde d'argent pour enlever l'iode, puis par le chlorure de platine et l'acide chlorhydrique, fournissent du chloroplatinate de *triéthylsulfine* $2(S(C^2H^5)Cl^3)PCl^4$. Il ne se forme donc pas ainsi, comme l'espérait l'auteur, de sulfine à radical d'acide.

Transformation de chlorure d'éthyle chloré en acide chloréthylsulfurique, par M. Max KIND (2).

L'auteur a recherché si le chlorure d'éthyle chloré se comporterait comme son isomère le chlorure d'éthylène, en présence des sulfites;

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 642.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 165.

Il est arrivé à des résultats différents de ceux obtenus par M. Staedel (1).

Du chlorure d'éthyle chloré, bouillant à 63°, fut chauffé avec 2 mol. de sulfite neutre de sodium en solution aqueuse, à 140°, pendant 24 heures; le produit de la réaction débarrassé de l'excès de sulfite et du chlorure de sodium par l'acide sulfurique, au bain-marie, fut neutralisé par du carbonate de sodium, évaporé à sec et repris par l'alcool; ce dernier dissolvit un sel présentant la composition du chloréthysulfate de sodium.

Sur l'oxacide dérivé de l'acide β-iodopropionique, par M. WISLICENUS (2).

L'acide β-iodopropionique, traité par l'oxyde d'argent humide, fournit l'acide hydracrylique (Beilstein); ce dernier, traité à l'ébullition par un excès d'oxyde d'argent ou d'un alcali, fournit un acide lactique (Moldenhauer) que M. Wichelhaus et M. de Richter pensent être l'acide sarcolactique. L'auteur confirme cette manière de voir. Il a obtenu le sel de sodium de cet acide très-bien cristallisé et renfermant

$$C^3H^5NaO^3.$$

Mais l'auteur émet des doutes sur l'existence de l'acide hydracrylique $C^{12}H^{22}O^{11}$ de M. Beilstein; son sel sodique ressemble beaucoup au lactate et renferme 20,16 p. % de sodium, tandis que la formule $C^{12}H^{19}Na^3O^{21}$ en exige 17,29 p. %. Il est donc probable que cet acide n'est autre que de l'acide lactique impur.

Acides acétoniques, par M. WICHELHAUS (3).

L'acide pyruvique, traité par 1 ou 2 molécules de brome avec de l'eau, à 100°, se transforme en acide mono- ou bibromé. Ce dernier s'obtient le plus facilement. La solution aqueuse l'abandonne en grandes tables rhomboïdales $C^3H^2Br^2O^3,H^2O$ perdant déjà de l'eau à l'air; l'acide déshydraté cristallise dans les dissolvants anhydres en longues aiguilles fusibles à 89-91°. Si, dans la préparation de cet acide, on chauffe trop longtemps, il se décompose en donnant de l'*acétone* pentabromée :

$$CHBr^2.CO.COOH + 3HBr = CHBr^2.CO.CBr^3 + 2H^2O.$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 147 (1869).

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 683.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft in Berlin*, 1868, p. 263.

Traité à froid par l'oxyde d'argent, l'acide dibromopyruvique abandonne tout son brome; si l'on chauffe, il se dégage de l'acide carbonique. La réaction à froid donne de l'*acide mésoxalique* qu'on peut extraire par l'éther et qui cristallise en prismes incolores; comme il est mélangé d'acide oxalique, il faut le transformer en sel de calcium qui est soluble et qui cristallise; ses cristaux renferment $C^3CaO^5 + 3H^2O$, ils perdent leur eau à 100°.

Traité par l'ammoniaque alcoolique, l'acide dibromopyruvique se charbonne; mais avec l'ammoniaque aqueuse, il se forme de l'*acide imidopyruvique* CH.AzH.CO.COOH qui est un acide faible, cristallisant mal, se combinant à l'acide azotique et donnant avec l'azotate d'argent un précipité caillebotté qui renferme $C^3H(AzH)O^3$,Ag.AzO^{3}Ag.

L'acide monobromopyruvique s'obtient beaucoup plus difficilement que le dibromé : il se forme une masse sirupeuse qui perd déjà HBr dans le vide et qui, traitée par l'oxyde d'argent, perd de l'acide carbonique à froid, et si l'on chauffe un peu, il se forme de l'acétate d'argent.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'acide pyruvique et d'un acétate, on obtient de l'acétone et de l'acide pyrotartrique.

Synthèse d'alcools par l'éther chloré, par M. LIEBEN (1).

L'auteur revient sur les faits qu'il a fait connaître antérieurement (2) : préparation de l'éther bichloré et action du zinc-éthyle et du zinc-méthyle sur ce dérivé.

Ether méthoxychloréthylique $\left.\begin{matrix} C^2H^3ClC^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$. — Cet éther se forme par l'action du méthylate de sodium sur l'éther bichloré $C^4H^8Cl^2O$ et se prépare comme l'éther éthylchloréthylique déjà décrit. On purifie le produit par une ébullition de quelques heures avec de la potasse aqueuse concentrée, puis on le soumet à des distillations fractionnées qui fournissent le nouvel éther dérivé, bouillant à 137° et d'une densité égale à 1,056 à 13°5; on recueille en même temps des produits secondaires, plus riches en carbone et bouillant l'un à 70°, l'autre au-delà de 137°.

Action de l'acide iodhydrique sur l'éther diéthoxyléthylique. — 10 gram-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 180. Mai 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 38.

(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 428.

mes de cet éther, chauffés avec 60 grammes d'acide iodhydrique de 1,7 de densité, pendant 3 heures au bain-marie, puis pendant 6 heures à 130°, fournirent principalement de l'iodure d'éthyle, en même temps que de l'iode et des matières charbonneuses iodées; l'auteur regarde comme probable qu'il se forme en même temps de l'alcool et il représente cette réaction par l'équation :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3(C^2H^5O)^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + 2HI = 2C^2H^5I + C^2H^6O + 2H^2O + 2C.$$

Action de PCl⁵ *sur l'éther bichloré.* — A 140°, dans des tubes fermés, il y a dédoublement du pentachlorure, formation de trichlorure de phosphore et de chlore qui agit sur l'éther bichloré par substitution.

Action de PBr^3 *sur l'éther bichloré.* — En chauffant pendant plusieurs heures, à 200°, 3 molécules d'éther bichloré et 2 molécules de tribromure de phosphore (1), il se forme du bromure d'éthyle mélangé probablement d'un peu de chlorure, de l'acide bromhydrique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphoreux et du charbon.

$$3\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + 2PBr^3 = 3C^2H^5Br + 3HBr + 6HCl + 3C^2 + P^2O^3.$$

Action de PCl^5 *sur l'éther éthylchloré* $C^6H^{13}ClO$. — Il se forme du trichlorure de phosphore et du chlore qui agit par substitution sur l'éther éthylchloré. La portion du produit bouillant à 236° correspond à un mélange de 1 partie de $C^6H^{10}Cl^4O$ et de 6 parties de $C^6H^{11}Cl^3O$.

Action de PBr^3 *sur l'éther éthylchloré.* — A 180°, il se forme, indépendamment d'un faible résidu charbonneux, de l'anhydride phosphoreux, du bromure d'éthyle avec un peu de chlorure, et un produit distillant à 150-160°, mais dont le point d'ébullition n'est pas constant et dont la composition correspond à un mélange de 20 parties de $C^4H^8Br^2$ et de 11 parties de C^4H^8BrCl.

L'auteur conclut de cette action que l'éther éthylique éthyle-chloré renferme

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl.C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \text{ et non } \left.\begin{matrix} C^2H^4C^2H^5 \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O;$$

(1) L'auteur prépare ce tribromure de phosphore en faisant arriver sur du phosphore blanc des vapeurs de brome entraînées par un courant d'acide carbonique. L'appareil consiste en deux ballons renfermant l'un du brome, l'autre du phosphore dans la proportion de Br^3 à P, communiquant entre eux et traversés par un courant d'acide carbonique sec. Ce gaz entraîne la vapeur de brome qui arrive sur le phosphore; celui-ci se liquéfie, formant une solution de

car on devait s'attendre, avec cette dernière formule, à la production des composés

$$C^2H^4ClBr \text{ et } C^4H^9Br,$$

mais aucun de ceux-ci ne prend naissance.

Avec la première formule, au contraire, la réaction s'explique par l'équation :

$$3\left(\begin{matrix}C^2H^3ClC^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\Big) + 2PBr^3 = 3C^2H^3.C^2H^5.ClBr + 3C^2H^5Br + P^2O^3,$$

si l'on admet que le chlorobromure

$$C^2H^3.C^2H^5.ClBr = C^4H^8ClBr$$

échange du chlore contre du brome, avec du bromure d'éthyle, ou que ce remplacement est effectué par un excès de tribromure de phosphore.

La formule

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4.C^2H^5\\ C^2H^4.Cl\end{matrix}\right\}O$$

pourrait donner lieu à une autre interprétation de la réaction, interprétation qui ne paraît pas justifiée à l'auteur. On pourrait admettre que l'éthyle qui se transforme en bromure est celui qui a été introduit dans l'éther bichloré, par l'action du zinc-éthyle; si l'on désigne cet éthyle par Et, on aurait alors l'équation :

$$3\left.\begin{matrix}C^2H^4Et\\ C^2H^4Cl\end{matrix}\right\}O + 2PBr^3 = P^2O^3 + 3EtBr + 3\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\ C^2H^4Cl.\end{matrix}\right.$$

Action de PBr^3 *sur l'éther éthylique méthyle-chloré.* — Si cette dernière interprétation était fondée, on devrait par cette réaction obtenir du bromure de méthyle et le chlorobromure

$$\left\{\begin{matrix}C^2H^4Br\\ C^2H^4Cl.\end{matrix}\right.$$

Il n'en est pas ainsi, car l'auteur, ayant chauffé à 180° pendant 16 heures 13 grammes d'éther chlorométhylé avec 22 grammes de tribromure de phosphore, a obtenu de nouveau du bromure d'éthyle renfermant un peu de chlorure d'éthyle, et un liquide distillant entre 130 et 140° et représentant un mélange de

$$C^3H^6Br^2 \text{ et } C^3H^6ClBr;$$

mais il ne s'est formé ni bromure de méthyle, ni chlorobromure

phosphore dans du tribromure; on peut alors faire arriver le brome plus vite en chauffant un peu le ballon qui le contient, mais il faut en même temps refroidir le ballon renfermant le phosphore.

d'éthylène; la réaction ne peut donc avoir lieu que suivant l'équation :

$$3\left(\begin{matrix}C^2H^3.CH^3Cl\\ C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right) + 2PBr^3 = 3C^2H^3.CH^3Cl.Br + 3C^2H^5Br + P^2O^3.$$

Action de l'eau sur l'éther bichloré. — Si l'on agite de l'éther bichloré avec un excès d'eau, à la température ordinaire, la plus grande partie s'en dissout avec élévation de température et production d'acide chlorhydrique. Si l'on sépare la solution aqueuse de l'huile insoluble, qu'on neutralise par du marbre et qu'on distille, on obtient une liqueur aqueuse d'où les solutions concentrées de divers sels séparent une couche plus légère renfermant de l'alcool et une substance chlorée, peu volatile, d'une odeur forte et pénétrante, qui réduit déjà à froid le nitrate d'argent ammoniacal, qui se résinifie comme l'aldéhyde par l'action de la potasse et qui est peu soluble dans l'eau. Comme c'est l'alcool qui domine dans cette réaction et qu'il est difficile d'admettre que l'eau fasse éprouver à l'éther bichloré une décomposition profonde de la molécule et une transposition des atomes, l'auteur en tire la conséquence que le groupe éthyle existe tout formé dans l'éther bichloré qui doit se représenter par la formule

$$\begin{matrix}C^2H^3Cl^2\\ C^2H^5\end{matrix}\Big\}O.$$

Synthèses d'alcools par l'éther chloré, par M. Ad. LIEBEN (1).

Deuxième partie.

ALCOOL ÉTHYLIQUE ÉTHYLÉ.

Action de IH *sur l'éther chloréthylé.* — Cette décomposition donne naissance principalement à de l'*iodure d'éthyle éthylé* :

$$C^2H^4,C^2H^5I = C^4H^9I,$$

que nous désignerons par abréviation sous le nom d'*iodure de butyle.* On chauffe à 140° pendant deux à trois jours l'éther chloréthylé avec 8 parties d'acide iodhydrique saturé à 0°, d'une densité égale à 2. Le produit de la réaction étant distillé, il passe d'abord un liquide dense, insoluble dans l'eau, coloré par de l'iode libre, puis de l'acide iodhydrique chargé d'iode ; le résidu est formé d'une masse charbonneuse. La portion aqueuse renferme de l'acide chlorhydrique correspondant à la majeure partie du chlore contenu dans l'éther chloréthylé, l'autre portion s'étant transformée en chlorure d'éthyle éthylé (de butyle), qui

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 87. Avril 1869.

se forme toujours en petite quantité. En outre, les premières portions aqueuses, celles qui renferment de l'acide chlorhydrique, contiennent une substance fournissant de l'iodoforme par l'action de la potasse : ce produit est un mélange d'alcool butylique et de l'aldéhyde ou de l'acétone correspondant à cet alcool.

L'huile dense qui distille en premier lieu est le principal produit de la réaction; on lave cette huile avec de l'acide iodhydrique, puis avec de l'eau alcaline, et enfin avec de l'eau, pour la débarrasser d'iode libre; puis on la sèche et on la distille. On la sépare ainsi en deux portions, l'une passant de 65 à 68° (surtout de 70 à 73°), l'autre entre 114 et 122°. La première portion est principalement formée d'*iodure d'éthyle*; la seconde d'*iodure de butyle*, dont la quantité est d'autant plus forte que l'acide iodhydrique était plus concentré.

Cet iodure de butyle bout à 119-120°, sous une pression corrigée de 758,3^{mm}; sa densité à 0° = 1,6263, à 20° = 1,5952. L'iodure de butyle de l'alcool de fermentation bout, d'après M. Wurtz, à 121°, et sa densité à 19° est égale à 1,604; celui de M. de Luynes, obtenu par l'érythrite, bout à 118°, et sa densité à 0° = 1,632 et à 20° = 1,600. C'est avec ce dernier iodure qu'il est identique, ainsi qu'on le verra par l'alcool qui en dérive.

L'iodure d'éthyle qui passe en premier n'est pas pur; il est mélangé de chlorure de butyle (d'éthyle éthylé) bouillant à la même température; pour séparer ces deux éthers, l'auteur les a traités par du bichlorure de mercure, de manière à transformer l'iodure d'éthyle en chlorure (méthode de M. Oppenheim), facile à séparer du chlorure de butyle par distillation; ce dernier, ainsi purifié, bouillait à 66°, mais n'était pas tout à fait pur. Ce chlorure est peu abondant, surtout si l'acide iodhydrique employé était très-concentré; il ne représente, en définitive, qu'un produit de transition. En effet, traité par de l'acide iodhydrique, il fournit de l'iodure de butyle pur, identique avec celui qu'on obtient directement par l'éther chloréthylé.

Préparation de l'alcool éthylique éthylé (butylique). — On change l'iodure de butyle en acétate en le mélangeant avec son propre poids d'acétate d'argent sec et arrosant le tout d'acide acétique cristallisable; la réaction s'accomplit immédiatement et est accompagnée de production de butylène qu'on peut condenser dans un tube refroidi par un mélange réfrigérant (ce butylène est identique avec celui de M. de Luynes). L'acétate de butyle obtenu ainsi bout à 111°, sous une pression de 743,2^{mm}; sa densité est égale à 0,892 à 0°. Celui de M. de Luynes bout à 111-113°, celui de l'alcool de fermentation à 114° (Wurtz).

Ce butyrate d'éthyle, saponifié par de la potasse concentrée, en tubes scellés ou dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, fournit l'alcool correspondant, qu'on dessèche sur du carbonate de potassium, puis par distillation avec un peu de sodium. Il renferme en outre un peu d'alcool éthylique, dont on le débarrasse par des lavages à l'eau et par distillation fractionnée : ce dernier provient sans doute d'un peu d'iodure d'éthyle.

L'aloool éthylique éthylé n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, mais il se sépare entièrement de sa solution aqueuse par l'addition de carbonate de potasse. Il bout à 99°, sous une pression de 738,8^{mm} ramenée à 0°. Sa densité à 0° est égale à 0,827; à 22° elle est 0,81.

L'alcool butylique de fermentation bout à 109°; sa densité à 18°,5 est égale à 0,8032 (Wurtz); celui fourni par l'érythrite bout à 96-98°, et sa densité à 0° = 0,85.

L'alcool éthylique éthylé, soumis aux agents d'oxydation, fournit une acétone C^4H^8O, et de l'acide acétique (peut-être mélangé d'acide propionique). La constitution de cet alcool est celle d'un alcool secondaire, l'*éthyle-méthylcarbinol* :

$$C\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\\H\\OH.\end{cases}$$

L'auteur a du reste déjà discuté cette constitution dans un mémoire antérieur (1). Il ne pense pas que les hydrates alcooliques (d'amylène, de butylène, etc.), découverts par M. Wurtz, forment une classe particulière d'alcools, et il fait remarquer que son alcool butylique possède les propriétés de ces hydrates alcooliques, et qu'il faut pourtant l'envisager comme de l'alcool éthylique éthylé. Nous devons, pour cette discussion, renvoyer le lecteur au mémoire original, ainsi que pour ce qui concerne la constitution de l'éther chloréthylé.

Recherches sur les éthers, par **M. A. WANKLYN** (2).

L'acétate d'éthyle traité à 100°, en tubes scellés, par du sodium, dissout ce dernier, tandis qu'il ne se dégage que peu d'hydrogène; encore celui-ci résulte-t-il de la présence d'un peu d'alcool dans l'éther. De l'acétate d'éthyle tout à fait pur dissout le sodium sans dégagement de gaz; il en est de même du butyrate, du valérianate, du

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 431.

(2) *Chemical News*, 11 et 25 sept. 1868. — *Zeischrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 673.

benzoate d'éthyle et de l'acétate d'amyle. Ces réactions ont déjà été étudiées par MM. Franckland et Duppa, qui avaient pensé qu'il se dégage une quantité d'hydrogène équivalente au sodium dissous. Quant au produit de la réaction, l'auteur est d'accord avec ces derniers sur sa composition, qui est :

$$C^6H^9O^3H;$$

mais il envisage sa constitution d'une manière différente : il le regarde comme du *sodium-triacétyle*

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^3\\ Na\end{matrix}\right\}$$

formé d'après l'équation :

$$3\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 4Na = 3\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^3\\ Na\end{matrix}\right\}.$$

L'auteur s'est assuré directement de l'exactitude de cette équation, en déterminant la quantité d'éthylate de sodium formée. L'auteur pense qu'on peut regarder cette combinaison comme renfermant du sodium triatomique, et que toutes les combinaisons décrites par MM. Frankland et Duppa sont des dérivés de ce sodium-triacétyle. Il envisage de même l'acide éthylène-diméthylène-carbonique de M. Geuther comme de l'hydrure de triacétyle, et représente sa décomposition par les alcalis ou par les acides par l'équation :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^3\\ H\end{matrix}\right\} + H^2O = \underset{\text{Acétone.}}{\begin{matrix}C^2H^3O\\ CH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + CO^2.$$

L'auteur rappelle qu'il y a 20 ans déjà MM. Loewig et Weidmann avaient constaté la dissolution du potassium dans l'éther acétique, sans dégagement de gaz, fait qui avait été nié par MM. Geuther, Frankland et Duppa.

MM. Loewig et Weidmann avaient également observé l'absence d'hydrogène dans l'action du sodium sur le formiate d'éthyle, qui fournit de l'oxyde de carbone. L'auteur a confirmé ce fait, qui avait été contredit par M. Greiner (1). Pour 1 équivalent de sodium dissous dans un excès de formiate, il se dégage 3 molécules d'oxyde de carbone; l'éthylate de sodium peut opérer la même décomposition.

L'action du sodium a sans doute lieu en deux phases; dans la première il se forme du triformyle-sodium, en même temps que de

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. VII, p. 503.

l'éthylate de sodium qui agit à son tour sur l'excès d'éther formique. dans la seconde, le triformyle-sodium se décompose :

$$3 \left.\begin{matrix} CHO \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O + 4Na = \left.\begin{matrix} (CHO)^3 \\ Na \end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O$$

$$(CHO)^3Na = 2CO + CH^3ONa.$$

Sur l'essence de cochléaria officinalis,
par M. W. HOFMANN (1).

Cette essence est très-différente de l'essence de moutarde avec laquelle on l'a souvent confondue; elle bout à 159-160°, tandis que l'essence de moutarde bout à 147°. Avec l'ammoniaque, elle fournit une belle substance cristallisée fusible à 135°, la thiosinnamine de cochlèaria.

D'après les analyses de cette essence et celles de son dérivé ammoniacal, elle représente l'essence de moutardo de la série butylique :

$$C^5H^9AzS = \left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ CS \end{matrix}\right\} Az.$$

La butylamine, dérivée de l'alcool de fermentation, traitée par le sulfure de carbone et l'oxyde de mercure, fournit une essence de même composition. Mais celle-ci est isomérique avec l'essence naturelle dont elle diffère déjà par l'odeur; son dérivé ammoniacal a un point de fusion beaucoup plus bas, 90°.

Le cresson de fontaine renferme également une essence analogue à l'essence de moutarde, mais dont la nature n'est pas encore déterminée; sa molécule paraît être très-élevée.

Sur le volume spécifique de l'essence de moutarde éthylique et amylique et de l'éther sulfocyanique, par M. H. L. BUFF (2).

Le volume spécifique de l'essence de moutarde et de ses homologues et celui des éthers sulfocyaniques conduisent à admettre que ces deux classes de combinaisons renferment le cyanogène et le soufre en dehors du radical. Le volume spécifique de l'essence de moutarde éthylique et celui du sulfocyanate d'éthyle sont, d'après le calcul, 100,1 ; celui de l'essence de moutarde amylique, 166,3.

Essence de moutarde éthylique, bouillant à 133°,2 (corrigé). Densité à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 102.

(2) *Deutsche chemische Gesellsch.*, 1868, p. 205.

0° = 1,01913 à 1,019375; à 21°,4 = 0,997525; à 22° = 0,997235; à 133°,2 = 0,87909 à 0,873513. D'où volume spécifique = 99,78 à 99,59.

Essence amylique, bouillant à 182° (corrigé). Densité à 0° = 0,957538; à 17° = 0,94189; à 182° = 0,78749. D'où volume spécifique = 163,81.

Sulfocyanate d'éthyle, bouillant à 146° (corrigé). Densité à 0° = 1,03300; à 19° = 1,01261; à 23° = 1,00238; à 146° = 0,870135 à 0,869367. D'où volume spécifique = 99,98 à 100,07.

Sur l'α-hexylène et l'α-amylène, par M. H. L. BUFF (1).

L'auteur a étendu à l'amylène son travail sur les hydrocarbures homologues de l'éthylène ou de l'éthylidène. Les résultats concernant l'hexylène, obtenu en collaboration avec M. Geibel, par la décomposition, au moyen du sodium, de l'hydrure d'hexyle trichloré préparé avec le pétrole, ont déjà été insérés dans ce recueil (2).

MM. Geibel et Buff avaient émis l'opinion que les produits d'addition de leur hexylène sont identiques avec ceux qui ont été obtenus directement du pétrole par MM. Pelouze et Cahours; cette supposition est confirmée par l'auteur. L'acétate d'hexylène de M. Buff bout entre 140 et 145° et a une densité de 0,8523 à 0°; l'acétate d'hexyle de MM. Pelouze et Cahours bout vers 145°. Quand on chauffe les deux acétates d'hexyle avec la potasse alcoolique, ils donnent de l'alcool hexylique; celui de M. Buff, d'une densité de 0,819 à 0°, bout de 151 à 156°, tandis que MM. Pelouze et Cahours donnent la densité 0,820 à 17°, et le point d'ébullition 150-152°.

On a obtenu par l'oxydation de l'alcool hexylique un acide dont le sel barytique possède les propriétés et la composition du caproate de baryte. Il ne s'est pas formé d'acétone. Par conséquent, l'alcool hexylique du pétrole est un alcool primaire ou aldéhydique. L'auteur se propose de vérifier si en même temps il ne se formerait pas un alcool acétonique.

M. Buff a préparé ensuite du chlorure d'amyle chloré en faisant passer du chlore dans un mélange de chlorure d'amyle (3) et d'iode, chauffé à l'ébullition. On retire du produit brut, par la distillation

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 341.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 395 (1868).

(3) Le chlorure d'amyle a été préparé en faisant passer le gaz chlorhydrique sec dans l'alcool amylique chauffé à 105-110°. Le chlorure d'amyle, bouillant à 102°, passe dans le récipient. On enlève les dernières traces d'alcool amylique en chauffant le produit brut avec le perchlorure de phosphore qui s'y dissout, mais qui, à un moment donné, provoque une réaction des plus vives.

fractionnée, le chlorure d'amyle chloré et le chlorure d'amyle bichloré.

Le premier, $C^5H^{10}Cl^2$, appelé chlorure d'*amylidène* par l'auteur, d'une densité de 1,194 à 0° et bouillant à 155-160°, est isomérique avec le chlorure d'amylène de M. Bauer (1), d'une densité de 1,2219 à 0°, et bouillant à 145°.

Le second produit, $C^5H^9Cl^3$, qui est un liquide d'une densité de 1,33 à 13°, distille entre 185 et 190°; il est isomérique avec le chlorure d'amylène monochloré cristallisé de M. Bauer.

Le sodium réagit à 65° sur le chlorure d'amyle chloré ; on obtient par la distillation un hydrocarbure possédant l'odeur de l'amylène, bouillant entre 28 et 40°, qui se change facilement en polymère et qui se combine avec le brome.

M. Buff désigne les substances obtenues en enlevant le chlore aux produits de substitution des hydrocarbures saturés, par la lettre *alpha*, pour les distinguer des homologues du gaz oléfiant connus depuis longtemps.

L'auteur appelle l'attention sur la théorie de l'atomicité variable du carbone, qui, d'après lui, explique les propriétés des hydrocarbures non saturés, mieux que ne fait la tétratomicité fixe du carbone. Il représente l'éthylène par

$$C^{IV}H^3 - C''H$$

le propylène par $CH^3 - C - CH^3$

et l'alpha-amylène par $C^4H^9 - CH$ (2).

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 168.

(2) En acceptant les formules $CH^3 - CH$ et $CH^3 - C - CH^3$, on est obligé de donner les formules $CH^3 - CHCl^2$ et $CH^3 - CCl^2 - CH^3$ aux chlorures d'éthylène et de propylène, formules que des faits nombreux et bien établis ont fait accepter généralement pour le chlorure d'éthylidène et le méthylchloracétol. Le chlorure d'éthylidène et le méthylchloracétol, comme l'ont trouvé M. Tollens et MM. Friedel et Ladenburg, donnent, il est vrai, avec le sodium de l'éthylène et du propylène; mais tout porte à croire qu'au moment de la réaction il y a un bouleversement intérieur à la faveur duquel l'éthylidène et le propylidène se changent en éthylène et propylène ordinaires qui forment les bromures connus depuis longtemps et non les combinaisons analogues aux chlorures dont on était parti. De plus, le chlorure d'éthylène donne, par l'action du sodium, avec la plus grande facilité, l'éthylène ordinaire. On n'est donc pas encore obligé de rejeter les formules

$$\begin{cases} CH^2 \\ CH^2 \end{cases}$$

pour l'éthylène et

$$\begin{cases} CH^2 \\ CH \\ CH^3 \end{cases}$$

pour le propylène. TOLLENS.

En même temps, l'auteur revendique l'honneur d'avoir le premier émis l'idée de l'existence de radicaux polyatomiques.

Sur la paraffine et sur ses produits d'oxydation, par MM. H. GILL et E. MEUSEL (1).

La paraffine employée était fusible à 56°; on l'a purifiée par cristallisation dans le sulfure de carbone, ce qui a élevé son point de fusion à 60°; elle ne formait pas d'acide sulfoconjugué, n'était attaquée ni par l'acide chlorhydrique gazeux sous pression, ni par cet acide en solution. Le brome s'y combinait en ne donnant que des produits de substitution; l'acide hypochloreux ne s'y combinait pas. Les auteurs concluent de ces expériences que leur paraffine appartient à la série des hydrures et non à celle de l'éthylène.

Cette paraffine fut traitée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, avec addition d'un peu de manganèse pour hâter la réaction, qui fut terminée après une ébullition de trois à quatre jours. La couche supérieure fut enlevée après solidification et saponifiée par de la soude. Ce savon de soude, traité par de l'alcool pour le débarrasser de la paraffine inaltérée, fut, après expression, transformé en sels de plomb qu'on décomposa par l'acide sulfhydrique en présence d'alcool fort. Le principal produit solide est de l'acide cérotique fusible, après purification, à 78°, dont l'identité avec l'acide cérotique naturel a été constatée par l'analyse du sel d'argent et par la comparaison des propriétés. Il y avait en outre d'autres acides gras formés, en partie solides, en partie liquides et volatils, notamment beaucoup d'acide acétique.

Traitée par l'acide azotique concentré, la paraffine fournit, d'après M. Hofstaedter (2), de l'acide succinique. Lorsqu'on emploie de l'acide azotique du commerce étendu d'une fois et demie son volume d'eau, on obtient de l'acide cérotique et beaucoup d'autres acides gras, parmi lesquels les acides acétique, butyrique, valérique, œnanthylique; enfin un acide fusible à 117°, qui s'est trouvé être un mélange d'acide succinique et d'acide anchoïque (lépargylique) fusible à 117-118°.

L'acide azotique étendu de 4 volumes d'eau n'attaque que très-lentement la paraffine.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VI, p. 466. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 65.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, p. 326.

Sur un moyen de distinguer les acides citrique et tartrique, par M. Th. WIMMEL (1).

MM. Chapman et Smith (2) ont annoncé que l'acide citrique ne réduit les solutions alcalines de permanganate qu'en ramenant celui-ci à l'état de manganate, tandis que l'acide tartrique produit une réduction plus complète. L'auteur ne trouve pas cette assertion justifiée; l'acide citrique produit la même réduction que l'acide tartrique, quoique plus difficilement et plus lentement. Tandis que 2 parties d'acide tartrique réduisent 1 partie de permanganate, il faut 200 parties d'acide citrique pour produire le même effet. Si l'acide citrique renferme 5 p. $^0/_0$ d'acide tartrique, il en faut 50 parties. La réduction par l'acide citrique est beaucoup plus rapide en présence de la soude qu'en présence de la potasse.

Recherches de l'acide tartrique en présence d'autres acides organiques, par M. C. D. BRAUN (3).

Si, à une solution d'acide tartrique, on ajoute une solution de chlorure d'hexacobaltamine et un alcali, puis qu'on fasse bouillir, la solution jaune devient d'abord verte, ensuite violette. On peut utiliser ce changement de coloration pour reconnaître l'acide tartrique en présence d'autres acides organiques. Les acides malique, formique, benzoïque, succinique, citrique, acétique et oxalique occasionnent simplement un précipité d'hydrate de cobalt. Pour appliquer cette réaction à la recherche de l'acide tartrique, on précipite d'abord par le chlorure de calcium ammoniacal, on fait bouillir le précipité lavé avec de la soude, on filtre, on sature la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique pour déplacer l'acide carbonique s'il y en a, puis on ajoute de la soude, et le réactif cobaltique; s'il se produit une coloration violette, c'est un indice de la présence de l'acide tartrique. Les acides tannique et racémique donnent une réaction analogue, mais il se produit en même temps un précipité chamois.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1868, p. 411.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 185 (1867).

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1868, p. 349.

Action de l'acide chlorhydrique sur les acides tartrique et paratartrique, par MM. GEUTHER et H. RIEMANN (1).

L'acide tartrique pulvérisé, chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 180°, se décompose en acide carbonique, oxyde de carbone et acide pyrotartrique $C^5H^8O^4$; il reste un résidu charbonneux. Cet acide pyrotartrique, purifié par du noir animal, fond à 111°.

Le *pyrotartrate acide d'ammonium* s'obtient en lamelles anhydres, se décomposant à 130°.

Le *sel de baryum neutre* $C^5H^6O^4Ba + 2H^2O$ forme de petits cristaux brillants, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et se déshydratant à 160°.

Le *sel acide* se dépose peu à peu en mamelons dont les eaux-mères fournissent, par l'évaporation sur de l'acide sulfurique, des cristaux avec $3H^2O$; les auteurs ont aussi obtenu ce sel avec $4H^2O$.

Le *sel de plomb* $C^5H^6O^4Pb + 2H^2O$ se sépare en aiguilles par le mélange d'acétate de plomb et du sel de sodium.

L'acide paratartrique se comporte comme l'acide tartrique.

Sur les transformations de l'éther orthoformique, par M. H. WICHELHAUS (2).

L'éther orthoformique $CH(OC^2H^5)^3$, chauffé en tubes scellés avec de l'ammoniaque aqueuse ou avec de l'éthylamine, se transforme après quelques heures, la solution fournit par l'évaporation des cristaux de formiate d'ammoniaque ou d'éthylamine; mais il ne se produit aucun composé correspondant à l'éther orthoformique.

L'action de l'aniline sur l'éther orthoformique donne naissance à la base $C^{14}H^{12}Az^2$ obtenue par M. W. Hofman en faisant réagir le chloroforme sur l'aniline, et qu'il a nommée formyldiphényldiamine.

Comme il était probable que dans les premières réactions indiquées l'eau exerçait une action décomposante sur les produits formés, l'auteur a fait réagir sur l'éther orthoformique une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu; dans ces circonstances, il a obtenu une base donnant un chloroplatinate brun cristallisé, mais qu'il n'a point encore étudié.

(1) *Jena'sche Zeitschrift*, t. IV, p. 289 (1868). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 918.

(2) *Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. II, p. 115.

A en juger par la réaction de l'aniline, cette base doit renfermer :

$$CH(AzH)(AzH^2).$$

Action du perchlorure de phosphore sur les matières sucrées, par M. A. BAEYER (1).

Si l'on fait bouillir du sucre de raisin avec un mélange de perchlorure, d'oxychlorure de phosphore et d'eau, il se précipite des flocons bruns solubles dans l'eau; le coton se comporte de même. Mais le coton-poudre, chauffé à 200° avec 6 parties de perchlorure, mélangé d'un peu d'oxychlorure, se dissout sans aucune coloration. Si l'on distille ensuite l'oxychlorure et si l'on chasse le perchlorure par un courant d'air sec, à 170°, il reste un liquide visqueux, incolore, qui se concrète en une masse gommeuse et cassante, d'une odeur persistante de perchlorure de phosphore, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Une ébullition avec l'eau la décompose en donnant un produit visqueux ; la potasse la dissout à chaud en se colorant. C'est probablement un chlorure de la cellulose ou du sucre, analogue aux chlorures de la mannite (2).

Sur l'oxydation de la névrine, par M. O. LIEBREICH (3).

La névrine a été envisagée par M. Wurtz comme du triméthyloxéthylammonium. Les résultats de l'auteur ne concordent pas tout à fait avec cette manière de voir. Lorsqu'on traite le protagon par de la baryte, il ne s'attaque que difficilement, et après 24 heures, on obtient une base correspondant à la base vinylique

$$Az(CH^3)^3(C^2H^3)HO.$$

Son chloraurate et son chloroplatinate cristallisent facilement; ce dernier laisse un résidu insoluble lorsqu'on le reprend par l'eau, et la solution renferme alors le chloroplatinate de la base oxéthylée, qui est la sincaline de M. de Babo, et dont M. Wurtz a fait la synthèse par l'action de la triméthylamine sur la chlorhydrine du glycol. Lorsqu'on traite par la baryte l'extrait éthéré du cerveau, ne contenant plus de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 54.

(2) M. Oppenheim a fait remarquer à ce sujet que la nitrobenzine, la nitronaphtaline et d'autres composés nitrés résistent parfaitement à l'action du perchlorure ou du trichlorure de phosphore. *(Réd.)*

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 12.

protagon, mais ses produits de décomposition, on obtient cette dernière base, qu'on peut préparer en abondance par la lécithine de la bile ou du jaune d'œuf. Ceci explique pourquoi M. Baeyer avait obtenu d'abord un mélange des deux bases, vinylique et oxéthylique.

La base oxéthylée qui est identique avec la sincaline et la choline et dont M. Wurtz a fait la synthèse a aussi été désignée sous le nom de névrine ; on pourrait l'appeler bilinévrine.

Lorsqu'on oxyde avec ménagement cette bilinévrine, on obtient une base

$$Az(CH^3)^3(CH^2COOH)OH$$

dont le chlorure forme des cristaux relativement volumineux, non hygroscopiques. Cette base oxydée peut s'obtenir synthétiquement, par l'action de la triméthylamine sur l'acide monochloracétique :

$$C^2O^2H^3Cl + (CH^3)^3Az = (CH^3)^3Az(C^2O^2H^3)Cl ;$$

l'identité de cette base synthétique avec la bilinévrine a été établie par la comparaison du chloraurate et du chloroplatinate.

Réduction des composés aromatiques, par M. A. BAEYER (1).

L'auteur a fait voir que l'iodure de phosphonium agit comme réducteur sur les homologues de la benzine, et non sur la benzine elle-même; cela tient sans doute à ce que la présence du groupe méthyle facilite la fixation de l'hydrogène. S'il en est ainsi, le mésitylène doit fixer 6 atomes d'hydrogène. C'est en effet ce qui a lieu; chauffé à 280° avec de l'iodure de phosphonium, il donne un hydrocarbure C^9H^{18}, renfermant par conséquent H^6 de plus; il bout à 138°, tandis que le mésitylène bout à 163°.

L'auteur pense que si l'acide iodhydrique concentré, à 180° (méthode de M. Berthelot), est un agent hydrogénant plus actif que l'iodure de phosphonium, cela tient à la présence de l'iode libre; il explique cette hypothèse en admettant que l'iode se fixe d'abord sur le corps saturé et est ensuite substitué par de l'hydrogène, dont il facilite ainsi l'entrée dans la combinaison.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 21.

Action de l'urée sur les acides amidés aromatiques, par M. P. GRIESS (1).

Lorsqu'on introduit de l'acide amidobenzoïque dans de l'urée fondue, qu'on dissout après quelques minutes la masse fondue dans de l'eau bouillante, on obtient par le refroidissement de la solution, neutralisée par de l'acide chlorhydrique, de petites aiguilles blanches, identiques avec l'acide $C^8H^8Az^2O^3$ obtenu autrefois par l'auteur par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique sur le composé basique

$$C^{20}H^{30}Az^4O^9,$$

résultant de l'action du cyanogène sur l'acide amidobenzoïque. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$\underset{\text{Ac. amidobenzoïque.}}{C^7H^7AzO^2} + \underset{\text{Urée.}}{COH^4Az^2} = C^8H^8Az^2O^3 + AzH^3.$$

Avec l'acide diamidobenzoïque, on obtient de même un nouvel acide $C^9H^{10}Az^4O^4$.

$$C^7H^8Az^2O^2 + 2COH^4Az^2 = C^9H^{10}Az^4O^4 + 2AzH^3.$$

Ce nouvel acide est très-peu soluble, même dans l'eau bouillante et dans l'alcool; il se sépare de sa solution ammoniacale, par l'addition d'un acide, à l'état de cristaux grenus blancs. Son sel barytique

$$C^9H^9BaAz^4O^4$$

cristallise en mamelons peu solubles à froid, assez solubles dans l'eau bouillante.

On obtient de même de nouveaux acides par l'action de l'urée sur les autres acides amidés aromatiques. L'acide obtenu par l'acide amidosalicylique est peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en petites lamelles blanches. L'acide produit par l'acide amidohippurique est, au contraire, aisément soluble dans l'eau bouillante et cristallise en tables rhomboïdales incolores.

L'acide pricramique (amido-dinitrophénique) fournit un acide peu soluble qui cristallise en aiguilles ou en lamelles jaunes, suivant qu'il se dépose de l'eau bouillante ou de l'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 47.

Action du cyanate de potassium sur les acides amidés et leurs dérivés, par M. N. MENSCHUTKIN (1).

Acide oxybenzuramique. La meilleure manière de préparer cet acide déjà signalé par l'auteur (2) est de faire agir à froid le cyanate de potassium sur le chlorhydrate amidobenzoïque. Il exige 99,5 parties d'eau à 100° pour se dissoudre. Le sel de potassium $C^8H^7KAz^2O^3$ forme des cristaux confus; le sel de calcium $(C^8H^7Az^2O^3)^2Ca + 4H^2O$ est en aiguilles réunies en aggrégations sphériques. Le sel de plomb $(C^8H^7Az^2O^3)^2Pb + 2H^2O$ se dépose de sa solution bouillante en flocons cristallins, fusibles dans l'eau bouillante. Le sel d'argent $C^8H^7AgAz^2O^3$ cristallise en lamelles.

L'auteur fait ressortir quelques différences entre l'acide oxybenzuramique et l'acide $C^8H^8Az^2O^3$ décrit par M. Griess (3), qui regarde ces deux acides comme identiques. L'acide de M. Griess cristallise bien dans l'alcool ou l'éther; celui de l'auteur, qui est peu soluble dans l'alcool et à peine dans l'éther, cristallise mal dans ces dissolvants; le sel barytique décrit par M. Griess est en cristaux durs, celui de l'auteur est gommeux.

L'*oxybenzoylurée* $C^8H^6Az^2O^2$ (?) se forme lorsqu'on chauffe l'acide précédent à 180-190°, ce qui lui fait perdre 26 à 30 p. % de son poids. La solution ammoniacale saturée d'acide chlorhydrique donne un produit amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther (M. Griess a obtenu ainsi des aiguilles). La formule indiquée plus haut est déduite de la composition des combinaisons barytique et argentique qui forment des précipités blancs amorphes. La combinaison barytique $(C^8H^5Az^2O^2)^2Ba + 3H^2O$ est décomposée par l'ammoniaque, ainsi que par les acides les plus faibles. Le composé argentique $C^8H^5AgAz^2O^2$ est anhydre.

L'action de la potasse, qui donne de l'acide amidobenzoïque, semble confirmer la formule $C^8H^6Az^2O^2 = CO(C^7H^4O)H^2Az^2$.

Oxybenzuramide $CO(C^7H^4O.AzH^2)H^3Az^2$. Ce composé s'obtient à l'état d'un précipité cristallin par l'action du cyanate de potassium sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'amidobenzamide. Ce précipité est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en lames ou en grandes

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 52.

(2) Voir la première partie, *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. xi, p. 145 (1869).

(3) *Idem*, t. xi, p. 64; voir aussi la rectification de M. Griess, t. xii, p. 137. Août 1866.

aiguilles soyeuses, aplaties, anhydres; il cristallise de même dans l'alcool. L'oxybenzuramide fond à 150° sans se décomposer; elle possède les propriétés des amides et se transforme en acide oxybenzuramique par l'action des bases ou des acides. L'action du gaz acide chlorhydrique à 130-135° ou bien une fusion prolongée paraissent la transformer en oxybenzoylurée; du moins elle se tranforme en un composé insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans la potasse, d'où l'acide chlorhydrique précipite un composé amorphe blanc.

Les trois composés décrits plus haut, traités par une lessive de potasse bouillante jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque, donnent finalement de l'ammoniaque, de l'acide carbonique (carbonate) et de l'*acide amidobenzoïque*; comme l'oxybenzuramide, et probablement l'oxybenzoylurée, commencent par se transformer en acide oxybenzuramique, cette décomposition se représente dans les trois cas par l'équation :

$$CO(C^7H^4O.HO)H^3Az^2 + 2KHO = K^2CO^3 + AzH^3 + C^7H^5(H^2Az)O.$$

Cette réaction soulève plusieurs questions : l'action du cyanate de potassium sur les acides amidés donne-t-elle naissance réellement à des uramines acides et les deux résidus ammoniacaux ont-ils des fonctions distinctes? L'auteur attend, pour décider ces questions, le résultat de nouvelles expériences qu'il a en vue, notamment l'action du cyanate sur les sels de glycocolle, action qui doit donner un acide identique ou isomérique avec l'acide hydantoïque.

Acide anisuramique $CO(C^8H^6O^2,HO)H^3Az^2$. Cet acide, obtenu comme l'acide oxybenzuramique, cristallise dans l'eau en belles aiguilles très-peu solubles dans l'eau bouillante (2,000 parties). Le sel calcique $(C^9H^9Az^2O^4)^2Ca + 7H^2O$ cristallise en aiguilles concentriques.

Action des acides bromhydrique et chlorhydrique sur la nitrobenzine, par M. H. BAUMHAUER (1).

L'acide bromhydrique réduit la nitrobenzine, mais seulement à une température voisine de 185°; il se forme du bromhydrate de dibromaniline et de la tribromaniline.

Lorsqu'on chauffe 3 volumes d'une solution très-concentrée d'acide chlorhydrique avec 1 volume de nitrobenzine, à 200-230° pendant

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 198.

longtemps, il se forme une certaine quantité de petits octaèdres incolores, dont l'auteur n'a pas encore déterminé la nature.

Ces essais ont été entrepris pour voir s'il se formerait des produits de réduction intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline.

Synthèse de l'acide paramonochlorobenzoïque, par M. C. MUELLER (1).

On sait que M. Carius, par l'oxydation de la benzine, a pu produire de l'acide benzoïque. Le chlorobenzol, dans les mêmes circonstances, fournit l'acide paramonochlorobenzoïque; à cet effet, on a fait agir d'abord à froid, puis à une douce chaleur, du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu sur le chlorobenzol. Les produits principaux sont de l'acide formique et de l'acide chlorobenzoïque; peut-être se forme-t-il aussi de l'acide téréphtalique.

L'acide parachlorobenzoïque purifié, obtenu ainsi, fond vers 235°; il exige 5288 parties d'eau pour se dissoudre. On peut le sublimer en fines aiguilles ou en lamelles. Son sel de baryum

$$C^{14}H^{8}Ba''Cl^{2}O^{4} + 4H^{2}O$$

a été analysé.

L'auteur s'occupe d'étudier les produits d'oxydation des trois acides chlorobenzoïques isomériques.

Sur les acides mono-, tri- et pentabromobenzoïques, par M. A. REINECKE (2).

Ces trois acides se forment par l'action du brome sur l'acide benzoïque, en présence de l'eau, à une température élevée; les acides di- et tétrabromobenzoïques ne paraissent pas se former par cette voie.

L'*acide monobromé* $C^7H^5BrO^2$ s'obtient lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours à 100° de l'acide benzoïque avec 1 molécule de brome et de l'eau; après une cristallisation du produit bromé dans l'alcool étendu, il est débarrassé d'acide benzoïque. L'acide monobromé est peu soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en aiguilles aplaties fusibles à 152-153°.

Le *sel calcique* $(C^7H^4BrO^2)^2Ca + 3H^2O$ cristallise dans l'eau ou dans l'alcool en aiguilles mamelonnées; le *sel barytique*, qui renferme $4H^2O$, est en aiguilles aplaties peu solubles. M. Huebner a fait voir

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 137.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 109.

qu'on obtient facilement 2 dérivés nitrés isomériques de cet acide; par l'action du brome, il se transforme directement en acide tribromé. Par l'action à 100° du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, il échange son brome contre du chlore, et l'on peut même obtenir ainsi l'acide dichloré.

Lorsqu'on expose le monobromobenzoate d'argent à l'action du brome, et qu'on reprend par l'eau le produit de la réaction, on retrouve l'acide bromobenzoïque, et il se dégage un gaz qui est de l'oxygène ou un oxyde de brome.

L'acide tribromobenzoïque se forme par l'action du brome sur l'acide monobromé à 140-160°; la transformation complète est difficile, mais on peut séparer les deux acides en versant le mélange acide dans une solution bouillante d'acétate de soude: par le refroidissement, une partie de l'acide se sépare et il en reste d'autant plus en solution que le mélange renferme plus d'acide monobromé non attaqué, et d'acide pentabromé formé.

L'acide tribromé cristallise toujours en faisceaux d'aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool étendu ou dans la benzine bouillante. Il fond à 234-235°, mais un mélange d'autres acides bromés abaisse ce point de fusion au-dessous de 100°.

Les tribromobenzoates cristallisent en aiguilles peu solubles. Les sels d'ammonium $C^7H^2Br^3O^2AzH^4$, de sodium et de potassium sont peu solubles, surtout dans un excès d'alcali. Le *sel de calcium*

$$(C^7H^2Br^3O^2)^2Ca + 5H^2O$$

forme de longues aiguilles déliées, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool étendu; il perd facilement son eau à chaud.

L'acide tribromobenzoïque est le plus soluble des dérivés bromés de l'acide benzoïque; il cristallise sans altération dans l'acide azotique bouillant et peut être fondu avec la potasse caustique. Par une action prolongée du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, tout le brome est remplacé par du chlore et il se forme de l'acide trichlorobenzoïque dont le sel de calcium, qui renferme $4H^2O$, cristallise en fines aiguilles. L'acide tribromé, exposé aux vapeurs de brome, fournit finalement de nouveau l'acide inaltéré.

L'acide pentabromobenzoïque $C^7HBr^5O^2$ ne se forme que difficilement par l'acide tribromé, qui résiste, même à 200°, à l'action du brome; ce n'est que par l'action prolongée d'une température élevée que cette substitution peut s'effectuer; elle est accompagnée de la formation

d'acide carbonique. Il se forme néanmoins toujours une petite quantité d'acide pentabromé dans la préparation de l'acide tribromé, dont il est difficile à séparer.

L'acide pentabromé ressemble beaucoup, par son aspect, à l'acide benzoïque sublimé ; il cristallise dans l'alcool étendu en lamelles minces ou en longues aiguilles très-peu solubles dans l'eau bouillante. La benzine bouillante le dépose lentement en longues aiguilles dures, toujours un peu colorées. Il fond à 234-235°, comme l'acide tribromé, en se colorant un peu.

Les *pentabromobenzoates* sont peu solubles. Celui d'ammonium est en lamelles brillantes, ainsi que les sels de potassium et de sodium. Le sel de calcium $(C^7Br^5O^2)^2Ca + 6H^2O$ cristallise dans l'alcool étendu en écailles très-brillantes.

L'acide pentabromobenzoïque est décomposé à 140-150°, en vase clos, par une solution concentrée d'acétate de sodium : il se forme un acide cristallisable en aiguilles, colorable en bleu par le chlorure ferrique et qui est très-probablement de l'acide tétrabromosalicylique. Avec une température plus élevée, il y a formation d'acide carbonique et l'acide est profondément décomposé.

Sur les diazophénols, par MM. R. SCHMITT et L. GLUTZ (1).

Lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse concentrée de sulfite acide de sodium avec du métadiazophénol ou de l'orthodiazophénol (2), celui-ci se dissout sans dégagement d'azote. La solution jaune dépose par refroidissement de petits cristaux d'un sel de sodium; le sel potassique correspondant, étant moins soluble, se dépose plus rapidement si l'on additionne la solution de chlorure de potassium; on purifie facilement le sel potassique correspondant à chaque diazophénol par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible.

La composition de ces cristaux qui représentent une combinaison de bisulfite et de diazophénol est $C^6H^4(OH)Az^2SO^3K$; le métadiazophénol donne un sel potassique en petites écailles d'un jaune d'or, renfermant H^2O ; la combinaison d'orthodiazophénol est anhydre et cristallisée en aiguilles d'un jaune pâle.

L'acide diazosalicylique et le diazotoluol se comportent comme le diazophénol, ainsi que le dichlorodiazophénol obtenu de la manière suivante : A une solution aqueuse concentrée de phénolsulfate de sodium

(1) *Deutsche chemische Gesellsch.*, t. II, p. 51.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. X, p. 462.

on ajoute une quantité d'acide azotique de 1,35 de densité, suffisante pour produire le dérivé mononitré; on chauffe vers 50° et l'on abandonne à lui-même le mélange, qui se colore bientôt en brun et qui laisse déposer par le repos des cristaux rouge-grenat de nitrophénolsulfate de sodium. Par l'action du chlore sur la solution de ce sel, il s'en sépare de beaux cristaux jaune-orange de dichloronitrophénol, identique avec celui de M. Fischer (1).

La transformation de ce composé en dérivé amidé est très-facile par l'étain et l'acide chlorhydrique, et on le sépare facilement en se fondant sur son peu de solubilité dans l'acide chlorhydrique. Enfin, l'amido-dichlorophénol se transforme également avec facilité en dichlorodiazophénol $C^6H^2Cl^2OAz^2$ par l'action de l'acide azoteux, soit sur la solution aqueuse, soit sur la solution alcoolique; dans le premier cas, la combinaison diazoïque se dépose à l'état d'une poudre floconneuse brune, qu'on sèche et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Si l'on fait agir un excès d'acide azotique sur le phénolsulfate de sodium, il se produit très-aisément de l'acide picrique et l'on peut ainsi, avec 100 grammes de phénol, obtenir 150 grammes d'acide picrique.

Sur l'hydrure de butyrosalicyle et sur l'acide butyrocoumarique, par M. H. PERKIN (2).

1. *Hydrure de butyro-salicyle.* Une solution éthérée d'anhydride butyrique fut mise en contact pendant 2 à 3 jours avec une quantité équivalente d'hydrure de sodium-salicyle, et la solution, séparée du butyrate de sodium formé, fut agitée avec une lessive faible de soude, puis distillée sur du carbonate de soude anhydre. Après la distillation de l'éther, la température s'éleva rapidement, sans se maintenir constante; la majeure partie du produit passa vers 260-270°; c'était de l'hydrure de butyro-salicyle,

$$C^{11}H^{12}O^3 = HC^7H^4(C^4H^7O)O^2.$$

C'est une huile soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur à la fois burytique et salicylique.

Les sulfites acides paraissent dédoubler ce composé en acide butyrique et hydrure de salicyle qui reste uni au bisulfite. La potasse le dé-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 71.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. VI, p. 472. Novembre 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 11.

double immédiatement en butyrate et hydrure de potassium-salicyle.

L'hydrure de butyro-salicyle, chauffé à 140-150° avec de l'anhydride acétique, fournit, après une digestion de 1 ou 2 jours avec de l'eau, des cristaux qui sont identiques avec la combinaison déjà décrite par l'auteur d'anhydride acétique et d'hydrure d'acétosalicyle.

Chauffé seul, l'hydrure de butyrosalicyle ne paraît pas fournir de coumarine; mais lorsqu'on l'échauffe quelques instants avec un mélange d'anhydride butyrique et de butyrate de sodium, qu'on lave à l'eau et qu'on distille, on obtient une masse cristalline de butyrocoumarine.

2. *Acide butyrocoumarique.* La butyrocoumarine se dissout dans la potasse bouillante, et, après évaporation, il se sépare une couche huileuse se concrétant par le refroidissement. Ce produit paraît être une combinaison de butyrocoumarine et de potasse, molécule pour molécule; chauffé dans une capsule, il fond et fournit facilement une masse molle, soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer des cristaux blancs, qu'on débarrasse de coumarine par dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par un acide. Ces cristaux, purifiés encore par une digestion avec du chloroforme dans lequel ils sont peu solubles, constituent l'acide butyrocoumarique $C^{11}H^{12}O^{3}$, cristallisable en prismes aplatis brillants, fusibles à 174°. Il est extrêmement soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais très-peu dans l'eau et dans le chloroforme; il ne colore pas les sels ferriques.

Le *sel de sodium* est soluble et cristallisable.

Le *sel d'argent* $C^{11}H^{11}AgO^{3}$ est un précipité jaune clair, devenant peu à peu blanc et cristallin; il est un peu soluble et noircit à 100°. Le sel ammoniacal perd son ammoniaque par l'évaporation.

Sur quelques dérivés sodiques anhydres de la série salicylique, par M. W. H. PERKIN (1).

Lorsque l'on prépare les sels organiques par l'action d'un oxyde, il se forme toujours de l'eau, qu'on ne peut souvent séparer que difficilement du sel formé; ceci a lieu notamment pour le salicylite de sodium, qui noircit lorsqu'on le distille.

On peut utiliser avantageusement, dans ces circonstances, l'éthylate de sodium. Si l'on mélange des solutions alcooliques chaudes d'hydrure

(1) *Chemical News*, t. XVIII, p. 110, 4 sept. 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 126.

de salicyle et d'éthylate de sodium en quantités équivalentes, le mélange entre en ébullition et il se dépose de belles écailles d'un jaune d'or, qui sont le salicylite de sodium anhydre; on filtre après une demi-heure; on lave à l'alcool et on sèche rapidement au bain-marie.

Si l'on mélange de même une molécule d'acide salicylique avec deux atomes de sodium dissous dans de l'alcool absolu, il se dépose de belles aiguilles blanches de salicylate disodique :

$$C^6H^4\begin{cases}NaO\\CONaO\end{cases};$$

le sel potassique correspondant s'obtient difficilement, car il est trop soluble dans l'alcool.

L'auteur a préparé ainsi un dérivé sodique de la salicine; ce dérivé se sépare sous la forme d'une bouillie cristalline qui, lavée à l'alcool et séchée, forme une masse blanche cassante, $C^{13}H^{17}NaO^7$; on ne peut ainsi introduire plus d'un atome de sodium dans la salicine.

L'acide gallique traité de même fournit toujours un produit renfermant plus de sodium que le gallate normal.

Action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde anisique, par M. Al. SAMOSADSKY (1).

L'auteur, en collaboration avec M. Saytzeff (2), a déjà fait voir que l'amalgame de sodium agit sur l'aldéhyde anisique en produisant un composé cristallin qui renferme $C^{16}H^{18}O^4$. Ce composé, traité par l'acide azotique fumant, se colore en rouge, et il se sépare une huile qui se dissout peu à peu et dont la solution fournit des cristaux de nitranisaldéhyde. L'acide chromique l'attaque en produisant de l'aldéhyde et de l'acide anisique. Distillé dans un courant d'acide carbonique, il se sublime en partie et il se dégage de l'aldéhyde anisique.

Indépendamment de ce composé, il s'en forme deux autres, l'un cristallisé en aiguilles feutrées, qui a déjà été mentionné, et qui se comporte comme le composé $C^{16}H^{18}O^4$, dont il a la composition, mais dont il diffère par les propriétés physiques.

Le troisième composé qui se forme est résineux et n'a pas été étudié.

Si l'on fait agir le zinc ou l'étain, en présence d'acide chlorhydrique, sur l'aldéhyde anisique, on obtient un produit résineux qui cède à

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 663.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 499 (1868).

l'éther une substance cristalline incolore, fusible à 215°, en même temps que de l'alcool anisique et une résine d'une odeur pénétrante. Le composé cristallin renferme $C^{32}H^{32}O^6$, il représente le composé $C^{16}H^{18}O^4$ doublé, moins $2H^2O$.

Le composé $C^{16}H^{18}O^4$ lui-même résulte de la fixation de l'hydrogène sur l'aldéhyde anisique :

$$C^{16}H^{18}O^4 = 2C^8H^8O^2 + H^2;$$

l'auteur le nomme *anisopinacone*.

Sur la cyaphénine, par M. C. ENGLER (1).

La cyaphénine qui se forme, d'après l'auteur, par l'action du brome sur le benzonitrile (2) est identique avec celle que M. Cloëz a obtenue par l'action du cyanate de potassium sur le chlorure de benzoyle. M. Cloëz, qui la considère comme du tribenzonitrile, a annoncé qu'elle dégage de l'ammoniaque par l'action de la potasse, mais l'auteur n'a pas obtenu traces de ce gaz, même avec la potasse alcoolique à 150°; il suppose que M. Cloëz avait opéré sur le produit brut.

L'acide iodhydrique concentré, chauffé avec la cyaphénine à 220°, donne de l'iodure d'ammonium, de l'acide benzoïque et une petite quantité d'un produit liquide qui paraît être de l'hydrure d'hexyle. Ces réactions ne peuvent pas faire connaître la constitution de la cyaphénine, que le mode de formation seul rapproche de la cyanéthine.

Sur quelques nouveaux dérivés du mésitylène, par MM. R. FITTIG et S. HOOGEWERFF (3).

Dérivés chlorés du mésitylène. — Le chlore attaque énergiquement à froid le mésitylène, en remplaçant facilement les trois derniers atomes d'hydrogène du noyau benzénique, avec une tendance très-marquée à donner le dérivé trichloré, qui est le seul qu'on puisse obtenir exempt des deux autres. Même lorsque le chlore est en quantité théoriquement insuffisante pour produire le dérivé monochloré, on obtient en même temps les dérivés di- et trichlorés. Pour séparer ces trois produits, on les dissout dans l'alcool bouillant, après un lavage à la soude; par le refroidissement, le trichloromésitylène se dépose presqu'en totalité,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 310. Mars 1869.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 150 (1865).

(3) *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 168.

tandis que les deux autres restent dans les eaux-mères et peuvent, après élimination de l'alcool, être séparés par distillations fractionnées.

Monochloromésitylène $C^6H^2Cl(CH^3)^3$. Si l'on veut surtout obtenir ce dérivé, il ne faut faire passer dans le mésitylène que la moitié environ du chlore théoriquement nécessaire, et soumettre immédiatement à la distillation. C'est un liquide incolore, bouillant sans décomposition à 204-206°. L'acide azotique fumant le transforme en un mélange de dérivés mono- et dinitrés, qu'on sépare par cristallisations fractionnées; l'acide étendu le transforme facilement en acide chloromésitylénique. L'acide chromique l'oxyde lentement et après quelques jours d'ébullition, le seul produit qui puisse être caractérisé est l'acide acétique.

Le *nitrochloromésitylène* $C^6H(AzO^2)Cl(CH^3)^3$ cristallise dans l'alcool en lames aiguës, fusibles à 56-57°. Le *dinitrochloromésitylène* cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles à 176-177° et sublimables sans décomposition; il est peu soluble dans l'alcool froid.

L'acide chloromésitylénique $C^6H^2Cl(CH^3)^2COHO$ se forme par une ébullition de 2 à 3 jours du chloromésitylène avec de l'acide azotique de 1,4 de densité, étendu de 2 volumes d'eau. Très-peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool. Il se colore à 200° sans fondre et ne se sublime pas sans décomposition. Son *sel barytique*,

$$(C^9H^8ClO^2)^2Ba + 4H^2O,$$

est peu soluble à froid, et cristallise de sa solution aqueuse bouillante en aiguilles incolores groupées sphériquement. Le *sel calcique*,

$$(C^9H^8ClO^2)^2Ca + 5H^2O,$$

est plus soluble que le sel barytique; il cristallise en belles aiguilles groupées en faisceaux.

Dichloromésitylène $C^6HCl^2(CH^3)^3$. Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores et brillants, fusibles à 59° et bouillant sans décomposition à 243-244°. Facilement soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther; l'acide chromique l'attaque à peine, avec formation d'un peu d'acide acétique.

Trichloromésitylène $C^6Cl^3(CH^3)^3$. Ce produit, déjà obtenu par Kane, est peu soluble dans l'alcool, même bouillant, assez soluble dans l'éther. Il cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles incolores, fusibles à 204-205° et se sublimant sans décomposition. Il reste inaltéré par une ébullition prolongée avec les acides azotique et chromique, et avec le permanganate de potassium.

Dérivés hydroxyliques du mésitylène. — Le sulfomésitylénate de potassium traité par la méthode de MM. Wurtz, Kekulé et Dusart, fournit

deux produits, l'un qui est l'acide oxymésitylénique $C^9H^{10}O^3$, l'autre dont la composition se rapproche beaucoup de $C^9H^{12}O$, qui avait été envisagé d'abord par les auteurs comme le phénol mésitylénique; mais les circonstances dans lesquels se forment ces deux corps, rendaient déjà cette supposition invraisemblable. En effet, en opérant l'action de la potasse fondue à 240°, c'est surtout l'acide oxymésitylénique qui prend naissance, tandis qu'à 285-295° c'est le phénol qui domine; si l'acide était un produit d'oxydation plus avancée, il devrait dominer dans le dernier cas; comme c'est le contraire qui a lieu, le phénol obtenu ne peut provenir que de la décomposition de l'acide oxymésitylénique et il ne peut en conséquence pas être le phénol mésitylénique. Dans le fait, sa composition se rapproche tout aussi bien de celle du xylénol solide de M. Wurtz, $C^8H^{10}O$, fusible à 75° et bouillant à 213°5, un des deux phénols isomériques obtenus par le xylol du goudron de houille; lui-même fond à 73° et bout à 216°. Comme l'analyse ne peut décider nettement entre les formules $C^9H^{12}O$ et $C^8H^{10}O$, les auteurs ont eu recours à l'étude du dérivé bibromé dont la quantité de brome (57,01) correspond à la formule $C^8H^8Br^2O$, qui exige 57,14 de brome, tandis que la formule $C^9H^{10}Br^2O$ n'en exige que 54,42 %. Il résulte de là que le phénol obtenu dérive du diméthylbenzol et non du mésitylène; il se forme par l'action de la potasse sur l'oxymésitylénate de potassium formé :

$$C^6H^2\begin{cases}KO\\(CH^3)^2\\COKO\end{cases} + KHO = C^6H^3\begin{cases}KO\\(CH^3)^2\end{cases} + K^2CO^3.$$

Oxymésitylénate. Isoxylénol.

Comme l'acide mésitylénique fournit de l'isoxylol par l'action de la potasse, le produit obtenu par l'acide oxymésitylénique doit être le phénol isoxylique; et si M. Wurtz a obtenu ce phénol à l'aide du xylol du goudron, c'est que celui-ci est en grande partie formé d'isoxylol.

Acide oxymésitylénique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2\begin{cases}HO\\(CH^3)^2\\COHO\end{cases}$. Pour préparer ce composé, on traite le sulfomésitylénate de potassium sec par 3 parties de potasse, au bain d'air chauffé à 240-250°; le produit étendu d'eau et saturé d'acide sulfurique est porté à l'ébullition, le phénol isoxylique distille avec la vapeur d'eau; en agitant ensuite le résidu avec de l'éther, on dissout l'acide oxymésitylénique que l'éther abandonne par évaporation à l'état d'une masse cristalline colorée. On le purifie en le transformant en sel de sodium, puis en sel barytique qu'on fait cristalliser et dont on le sépare de nouveau.

L'acide oxymésitylénique pur fond à 176° et se sublime sans décomposition en longues aiguilles, larges, blanches et brillantes, peu solubles dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther; l'alcool faible le laisse cristalliser en fines aiguilles soyeuses.

Sa solution aqueuse et ses sels se colorent en bleu violacé par le chlorure ferrique; les alcalis et les acides libres empêchent cette réaction.

Le *sel barytique* $(C^9H^9O^3)^2Ba + 5H^2O$ cristallise en lamelles dures et brillantes, très-solubles à chaud; il commence déjà à brunir à 110°.

Le *sel calcique* $(C^9H^9O^3)^2Ca + 5H^2O$ forme de belles aiguilles réunies en faisceaux serrés, très-solubles dans l'eau, surtout à chaud; il est un peu plus stable que le précédent, et ne brunit qu'à 125°.

L'*acide oxymésitylénique* est différent des acides qui présentent la même composition et qui sont actuellement au nombre de sept.

Sur le xylène du goudron de houille, par M. R. FITTIG (1).

L'auteur avait préparé deux hydrocarbures de la formule C^8H^{10}; l'un, le *méthyltoluène* obtenu par synthèse, et l'autre, l'*isoxylène* obtenu par la distillation du mésitylénate de chaux. Il a comparé ces deux hydrocarbures au xylène du goudron de houille et il a trouvé que le xylène donne d'autres produits de substitution que le méthyltoluène, qu'au contraire l'isoxylène fournit les mêmes. D'un autre côté, d'après M. Beilstein (2), le xylène du goudron de houille est attaqué facilement par l'acide nitrique étendu et par l'acide chromique, avec formation des acides toluique et téréphtalique; il se comporte par conséquent comme le méthyltoluène; car l'isoxylène ne s'oxyde pas par l'acide nitrique, tandis que, traité par l'acide chromique, il fournit l'acide isophtalique.

Ces réactions paraissent contradictoires. L'auteur les a expliquées en constatant que le xylène du goudron de houille n'est pas un corps homogène, qu'il est un mélange de méthyltoluène et d'isoxylène (le xylène qui a servi à ses recherches contenait environ 10 p. $^0/_0$ de méthyltoluène). Par l'oxydation, il a obtenu beaucoup d'acide isophtalique et très-peu d'acide téréphtalique (la séparation de ces deux acides est très-facile, l'acide isophtalique est beaucoup plus soluble que l'acide téréphtalique).

L'auteur s'est procuré une petite quantité de xylène qui avait servi

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 19.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. iv, p. 286.

aux recherches de M. Beilstein et l'a aussi trouvé formé d'un mélange d'un peu de méthyltoluène et de beaucoup d'isoxylène.

En étudiant les dérivés du xylène du goudron de houille, l'auteur n'avait pas pu trouver les produits de substitution du méthyltoluène; car ce dernier existe seulement en petite quantité dans le xylène et les dérivés du méthyltoluène sont beaucoup plus solubles que ceux de l'isoxylène; ils ont donc dû rester dans les eaux mères.

Les résultats contradictoires obtenus par M. Beilstein peuvent s'expliquer de la manière suivante : il opérait sur des quantités assez grandes de xylène et les oxydait avec une quantité insuffisante d'acide chromique. Le méthyltoluène contenu dans le xylène, s'attaquant plus facilement, a dû être oxydé principalement, et c'est pour cela que M. Beilstein a trouvé de l'acide téréphtalique en assez grande quantité.

Sur la propylbenzine et le propyltoluène, par MM. R. FITTIG, C. SCHAEFFER et J. KOENIG (2).

Par des considérations sur l'oxydation des carbures aromatiques, M. Fittig avait été conduit à admettre que le cumène de l'acide cuminique est de la propylbenzine, et que le cymène de l'essence de cumin est de la propylméthylbenzine ou du propyltoluène.

Pour vérifier ces vues théoriques, les auteurs ont préparé synthétiquement la propylbenzine par la décomposition d'un mélange de benzine bromée et de bromure de propyle au moyen du sodium. Ils ont obtenu un liquide de la composition $C^6H^5C^3H^7$, bouillant à 157°, tandis que le cumène bout à 151°. Pour bien établir l'isomérie de ces deux carbures d'hydrogène, ils les ont comparés dans les réactions suivantes.

Le cumène donne par l'oxydation de l'acide benzoïque. La propylbenzine soumise à l'action de l'acide chromique a fourni également de l'acide benzoïque.

En faisant réagir un excès de brome pendant 4 semaines sur le cumène, on obtient un dérivé pentabromé $C^9H^7Br^5$. Ce composé forme des aiguilles très-brillantes groupées en étoiles; il est très-soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans le même liquide à froid; il fond à 97°.

La propylbenzine, au contraire, ne fournit pas de dérivé bromé cris-

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 324 (1869).

tallisé, on n'obtient qu'une masse sirupeuse, dont la composition se rapproche de la formule $C^9H^8Br^4$.

En traitant le cumène par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, les auteurs ont obtenu du cumène trinitré $C^9H^9(AzO^2)^3$, cristallisant en aiguilles incolores fondant à 109°.

La propylbenzine ne donne que des dérivés nitrés sirupeux.

Les deux hydrocarbures se dissolvent dans l'acide sulfurique umant.

Le cumène-sulfite de baryum $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba + H^2O$ cristallise en feuillettes nacrées, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le cumène-sulfite de calcium $(C^9H^{11}SO^3)^2Ca + H^2O$ est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise mal.

Le sel de potasse se dépose de sa solution aqueuse sous forme de feuilles brillantes, très-solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool hydraté et presque insolubles dans l'alcool absolu.

Les sels de l'acide propylphénylsulfureux ressemblent beaucoup aux sels qu'on vient de décrire; seulement le sel de baryte de ce dernier acide ne paraît pas contenir d'eau de cristallisation.

Comme on le voit, la propylbenzine et le cumène ne sont pas identiques; néanmoins les auteurs croient que le cumène est une propylbenzine, seulement qu'il contient le radical isopropyle

$$CH\begin{cases}CH^3\\CH^3.\end{cases}$$

En effet, le point d'ébullition, qui est de 6° plus bas, semble s'accorder avec cette hypothèse.

Une expérience pour faire l'isopropylbenzine directement a échoué. La benzine bromée s'attaquait seule avec formation de diphényle, tandis que l'iodure d'isopropyle restait inattaqué.

Le propyltoluène ou la propylméthylbenzine, obtenu en traitant un mélange de bromure de propyle et de toluène bromé par du sodium, constitue un liquide incolore, d'une odeur aromatique agréable, bouillant de 178 à 179°.

Traité par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, il forme un dérivé nitré sirupeux. Il se dissout dans l'acide sulfurique fumant, avec production d'un acide sulfoconjugué dont le sel de baryte possède la formule $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3H^2O$.

Le propyltoluène a donné par l'oxydation, au moyen de l'acide nitrique étendu, de l'acide toluique fondant à 176°.

D'après cela, le propyltoluène paraît être identique avec le cymène

de l'essence de cumin. Il donne les mêmes produits d'oxydation, le sel de baryte de l'acide sulfoconjugué a la même composition.

D'un autre côté, les auteurs n'ont pas pu obtenir un dérivé nitré cristallisé. Mais comme le dérivé nitré du cymène ne cristallise que lorsqu'on opère sur des quantités assez grandes, il ne faut pas attribuer trop d'importance à cette différence.

Synthèse de l'acide hydrocinnamique, par MM. R. FITTIG et J. KIESOW (1).

Si l'on doit envisager l'acide hydrocinnamique comme de l'acide phénylpropionique

$$C^6H^5(CH^2\text{-}CH^2\text{-}COHO),$$

comme l'indiquent ses relations, on doit pouvoir le faire dériver de l'éthylbenzine, comme l'acide propionique dérive des composés éthylés; c'est ce qui a lieu en effet.

Le *chlorure phényléthylique*, obtenu par l'action du chlore sec sur l'éthylbenzine, est un liquide incolore, bouillant vers 200°; il est généralement accompagné de produits bouillant à une température supérieure; lui-même se décompose à chaque distillation en acide chlorhydrique et en styrol qui se polymérise en partie. Le produit distillé entre 200 et 204° est presque du chlorure phényléthylique pur,

$$C^8H^9Cl = C^6H^5(CH^2\text{-}CH^2Cl).$$

Ce chlorure fut transformé en cyanure par l'action du cyanure de potassium, et celui-ci fut traité en solution alcoolique par de la potasse, aussi longtemps qu'il se produisait un dégagement d'ammoniaque. Après distillation de l'alcool, saturation par de l'acide sulfurique et agitation avec de l'éther, celui-ci fut évaporé après décantation et laissa un acide jaunâtre liquide, qui se concréta après quelque temps au contact de l'eau, et dont le sel de calcium,

$$(C^9H^9O^2)^2Ca + 1\ 1/2\ H^2O,$$

est identique avec l'hydrocinnamate.

L'acide pur, séparé du sel calcique, possède toutes les propriétés de l'acide hydrocinnamique. Sa solution aqueuse bouillante le laisse déposer en partie à l'état liquide, en partie en aiguilles incolores. A froid il est plus soluble que l'acide benzoïque; à chaud, au contraire, il est moins soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent presque en

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 166.

toutes proportions, et ce dernier l'abandonne en beaux prismes. Il fond à 46°5 (celui de M. Erlenmeyer fond à 47°).

Sur le cyanure de phénylène, par M. W. IRELAN (1).

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de bromophénylsulfate et de cyanure de potassium, il se sublime des aiguilles blanches qui renferment $C^8H^4Az^2 = C^6H^4(CAz)^2$; c'est du cyanure de phénylène. Son odeur est aromatique; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, facilement sublimable.

La potasse concentrée l'attaque en dégageant de l'ammoniaque et en produisant un acide doué des propriétés de l'acide téréphtalique.

Sur l'éthylène-diphénol, par M. E. C. BURR (2).

En chauffant à 140°, en tube scellé, 1 molécule de bromure d'éthylène et 2 molécules de phénol potassé, on obtient du bromure de potassium et un produit huileux $C^{14}H^{14}O^2$, soluble dans l'éther, qui l'abandonne à l'état cristallisé par l'évaporation.

C'est un produit insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, sans odeur ni saveur, fusible à 98°5 et se concrétant à 92°5.

C'est l'éthylène-diphénol

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5O \\ C^6H^5O \end{matrix}\right\} C^2H^4.$$

L'acide azotique concentré le transforme à chaud en une combinaison jaune, cristallisée en aiguilles, soluble dans l'éther, douée de faibles propriétés acides.

Sur le bromotoluol solide et sur la paratoluidine, par MM. H. HUEBNER et O. WALLACH (3).

Les auteurs, en traitant du toluène bromé par de l'acide sulfurique fumant, ont obtenu un résidu insoluble se concrétant facilement par le refroidissement; ce produit solide fond à 28-29°; par la distillation à 178-183°, il donne des tables incolores très-fusibles; c'est du bromotoluol solide. Les auteurs n'ont pas encore déterminé si le bromotoluol liquide est un mélange d'isomères, ou si le produit solide est seulement maintenu à l'état liquide par des impuretés.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 164.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 165.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 138.

La base que les auteurs ont obtenue par réduction de la bromotoluidine (1), montre la plus grande ressemblance avec la pseudotoluidine de M. Rosenstiehl : elle bout à 196°, celle de M. Rosenstiehl bout à 198°. Elle est encore liquide à —21°; elle forme un chlorhydrate et un sulfate bien cristallisés et très-solubles.

Sur le naphtol, par M. ELLER (2).

L'auteur a préparé le naphtol, $C^{10}H^7,OH$, par la méthode de MM. Dusart et Wurtz, par l'action de la potasse sur les sulfosels de la naphtaline, soit dans des tubes scellés chauffés à 150-200°, soit dans une capsule d'argent, en projetant le sulfosel en poudre dans la potasse en fusion; au lieu d'employer le sulfonaphtalate de potassium, comme dans la méthode de M. Dusart, l'auteur emploie directement le sel de plomb. On purifie le naphtol obtenu en le distillant dans la vapeur d'eau et le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

On sait que M. Merz a obtenu deux acides monosulfonaphtaliques isomériques. Le naphtol qui dérive de ces deux acides est parfaitement identique, et identique aussi avec le naphtol obtenu par M. Griess par décomposition de la diazonaphtaline.

Le naphtol forme des aiguilles brillantes, d'une odeur de phénol, fusibles à 92°, solubles dans l'éther, moins solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Il paraît se former un dérivé bihydroxylé $C^{10}H^6(OH)^2$ par l'action de la potasse sur le naphtol bromé ou par la décomposition des disulfonaphtalates.

Par l'action de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique sur le naphtol, il se produit aussitôt une coloration rouge, et si l'on chauffe à 150°, on obtient une laque rouge qui devient verte par l'ammoniaque et bleue par l'action de la potasse alcoolique; ces couleurs sont instables.

Sur l'acide carbonaphtalique, par M. ELLER (3).

Le naphtol peut être, comme le phénol, transformé en acide oxygéné, correspondant à l'acide salicylique. Le mélange de naphtol et de deux atomes de sodium s'échauffe lorsqu'on y dirige un courant d'a-

(1) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 61. Juillet 1869.
(2) *Deutsche chemische Gesellsch.*, 1868, p. 165.
(3) *Deutsche chemische Gesellsch.*, 1868, p. 248.

cide carbonique sec; si le mélange est homogène, il ne se sublime que peu de naphtol, et la transformation en sel sodé est complète après que l'on a chauffé la masse au bain-marie. Après une exposition prolongée à l'air, pour laisser s'oxyder l'excès de sodium, on reprend par l'eau et l'on précipite par l'acide chlorhydrique l'*acide carbonaphtolique* formé; il se dépose en flocons jaunâtres qu'on fait cristalliser dans l'éther et dans l'alcool.

L'acide carbonaphtolique renferme $C^{11}H^8O^3$; il cristallise en aiguilles incolores peu solubles dans l'eau, même à chaud, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond en brunissant à 186-188°. Ses sels sont peu solubles; le sel de potassium lui-même est peu soluble dans l'eau, d'où il cristallise par le refroidissement en aiguilles étoilées. Le sel de plomb forme un précipité blanc, le sel de cuivre un précipité vert; le sel d'argent est caillebotté. Le chlorure ferrique produit avec le sel de sodium une forte coloration bleue, tandis que le sulfate ferreux produit après quelque temps une coloration violet foncé. Le chlorure de baryum ne donne pas de précipité.

Sur la dinitronaphtaline, par MM. L. DARMSTAEDTER et WICHELHAUS (1).

L'acide azotique fumant, en agissant sur la nitronaphtaline donne naissance à plusieurs dinitronaphtalines isomériques. En traitant le produit brut par l'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement un dépôt cristallin formé d'aiguilles et de petites tables rhomboïdales. Ce dépôt, dissous dans du chloroforme bouillant, fournit des tables hexagonales, assez volumineuses, dans la forme m, g^1, p, avec les angles 137° et 43°, pour le prisme.

Ce composé, $C^{10}H^6(AzO^2)^2$, est insoluble dans l'eau, l'acide azotique étendu et la benzine, soluble dans l'éther bouillant, le sulfure de carbone, l'alcool bouillant et le chloroforme. Il fond à 170° et se concrète à 157-156°. Chauffé, il détone et laisse un résidu de charbon.

La potasse alcoolique dissout cette dinitronaphtaline, comme celle déjà connue, en se colorant en rouge foncé; l'acide sulfurique la dissout avec une coloration jaune, que l'éther fait disparaître en se colorant lui-même. L'autre dinitronaphtaline produit dans cette circonstance une belle coloration pourpre.

Le résidu insoluble dans l'alcool est la dinitronaphtaline ordinaire,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 274, 1869.

qui cristallise dans le chloroforme en aiguilles jaunâtres, fusibles à 214°, et se concrétant à 202°.

Les produits d'oxydation de ces deux dérivés dinitrés donneront sans doute des indications sur leur constitution.

Sur les naphtols isomériques et leurs dérivés, par M. L. SCHAEFFER (1).

M. Eller (2) a considéré comme identiques les naphtols obtenus par l'action de la potasse fondante sur les naphtalines-sulfates et sur les paranaphtaline-sulfates. D'après l'auteur, ces naphtols sont isomériques; il les désigne sous le nom de α et β-*naphtol.*

L'*α-naphtol* forme de petites aiguilles soyeuses, ou des lamelles, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et la benzine, presqu'insolubles dans l'eau froide, peu solubles à l'ébullition. Il fond à 94° et distille avec la vapeur d'eau. En présence d'acide chlorhydrique, à la lumière, il colore le bois de sapin en vert, puis en brun. La solution aqueuse donne par le chlorure de chaux une coloration violette et un dépôt de flocons bruns lorsqu'on chauffe.

Le β-*naphtol* forme de petites lames brillantes presqu'inodores; sa solubilité est la même que pour le précédent; il fond à 122°, colore le bois de sapin en bleu verdâtre et plus tard en brun; la réaction est plus rapide qu'avec le naphtol α. Le chlorure de chaux colore sa solution aqueuse en jaune.

Le naphtol mis en digestion à chaud avec son équivalent de potasse alcoolique et un excès d'iodure d'éthyle donne, après séparation de l'iodure de potassium et de l'alcool, un liquide oléagineux qu'on peut distiller avec la vapeur d'eau, et qui est de l'éther éthylnaphtolique

$$C^{10}H^7OC^2H^5.$$

L'éther α bout à 272° et est encore liquide à —5°; l'éther β forme une masse cristalline fusible à 33°, d'une odeur d'ananas, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les combinaisons alcalines et alcalinoterreuses du phénol sont très-peu stables.

Le chlorure de phosphore réagit sur le naphtol, et le produit, traité par l'eau et lavé à la potasse, fournit une masse brune d'où l'alcool extrait un composé cristallin et un liquide oléagineux; le premier est du

(1) *Deutsche chem. Gesellsch.*, t. II, p. 90.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 311.

phosphate naphtylique $PO^4(C^{10}H^7)^3$ fondant, pour le naphtol α à 145°, et pour le naphtol β à 108°. Le produit liquide n'a pas encore été examiné.

L'acide carbonaphtoxylique obtenu par l'action du sodium et de l'acide carbonique sur le naphtol α est identique avec l'acide décrit par M. Eller; celui obtenu avec le naphtol β se produit beaucoup plus difficilement, mais il ressemble beaucoup au précédent, seulement il donne avec le chlorure ferrique une coloration noir bleuâtre, tandis que l'acide α se colore en bleu.

L'auteur a aussi soumis à une étude comparative les naphtolsulfates.

L'*α-naphtolsulfate de plomb* $\left(C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2Pb + 4H^2O$ obtenu en neutralisant par du carbonate de plomb la solution de naphtol dans l'acide sulfurique, constitue une masse cristalline mamelonnée, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, qui perd 9,8 p. % d'eau à 100°.

Le *sel calcique* forme des lames très-brillantes, renfermant $3H^2O$, et se colorant déjà à 100°.

Le *β-naphtolsulfate de plomb* forme de petites lames brillantes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, renfermant $6H^2O$.

Le *β-naphtosulfate de calcium* se présente en lamelles blanches, légères et brillantes, renfermant $5H^2O$ qu'elles perdent dans le vide; ce sel se décompose déjà en partie à 100°.

Les sels α se distinguent des sels β en ce que, additionnés d'acide azotique, ils restent incolores, tandis que les sels β se colorent en rose.

Sur quelques dérivés du naphtol et sur le naphtobioxyle, par MM. L. DARMSTAEDTER et H. WICHELHAUS (1).

Si l'on introduit une solution d'acide naphtolsulfurique dans l'acide azotique, il se produit une coloration rouge et il se dépose un corps jaune qui est le dinitronaphtol décrit par M. Martius (2). Ce composé s'obtient en beaux prismes transparents, jaunes, par cristallisation dans le chloroforme. Cette transformation se fait déjà à froid, même avec des solutions étendues.

Les auteurs ont opéré sur le naphtol α; le naphtol β ne donne pas dans ces circonstances de produit défini.

(1) *Deutsche chemische Geselslchaft*, t. II, p. 113.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. X, p. 51.

Le chlorate de potasse, en présence d'acide chlorhydrique, transforme le naphtol α en un corps déjà décrit par Laurent et que M. Graebe a nommé dichloronaphtoquinone. Le β naphtol ne donne que des produits oléagineux et résineux.

Lorsqu'on fond l'acide disulfonaphtalique avec de la potasse, on obtient un produit qui, dissous dans l'eau et précipité par l'acide chlorhydrique, donne des aiguilles incolores qui ont pour composition $C^{10}H^6(OH)^2$. Ce *naphtobioxyle* est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu soluble dans l'eau bouillante. Les aiguilles obtenues par ces dissolvants se réduisent par la dessiccation en une poudre brillante qu'on peut de nouveau sublimer en aiguilles. Ses solutions, impures, présentent un dichroïsme très-prononcé, bleu et brun. Chauffé à 230°, ce dioxyde se colore en jaune, puis en brun, sans fondre.

Sur l'éther naphtylacétique, par M. L. SCHAEFFER (1).

Le chlorure d'acétyle réagit énergiquement sur le naphtol; la réaction étant terminée à chaud, on distille l'excès de chlorure. On dissout le produit dans l'alcool, on distille celui-ci et, après avoir lavé le résidu à l'eau, on le sèche. Ce composé, obtenu avec le *naphtol α*, renferme $C^{10}H^7O(C^2H^3O)$. Il se décompose en acide acétique et naphtol par son ébullition avec l'eau. C'est un liquide limpide, jaunâtre et se colorant davantage avec le temps, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'éther β naphtylacétique est solide, cristallisable dans l'alcool en petites aiguilles brillantes, douées d'une odeur d'anis, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. L'ébullition avec l'eau décompose cet éther.

Sur le cymène et le thymol, par M. H. MUELLER (2).

L'essence de *ptychotis ajowan* est identique avec l'essence de thym; le cymène et le thymol contenus dans ces essences sont identiques. La présence simultanée du cymène et du thymol dans ces deux essences a amené l'auteur à rechercher si le phénol, correspondant au cymène, n'est pas identique avec le thymol.

Malgré les assertions contraires, le cymène pur se dissout facilement à 100° dans l'acide sulfurique, si l'on a eu soin d'agiter le mélange; la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 131.
(2) *Deutsches chemische Gesellschaft*, t. II, p. 130.

fusion du cymènesulfate de sodium avec de la soude est assez difficile à conduire; si la température n'est pas assez élevée, l'acide cymène sulfurique paraît échapper à la décomposition; si l'on chauffe trop, il se produit une décomposition très-avancée avec production de vapeurs aromatiques; si l'on a atteint la bonne température, on obtient le phénol du cymène à l'état d'une huile épaisse dont l'odeur aromatique rappelle celle du cuir de Russie; il possède les caractères généraux du phénol; il est plus léger que l'eau.

On obtient de même le phénol du cumène, qui ressemble au précédent.

Sur la β-cyanaphtaline et la carboxynaphtaline, par MM. V. MERZ et H. MUELHAUSER (1).

La β-cyanaphtaline, obtenue par la distillation d'un mélange de cyanure de potassium et de β-sulfonaphtalate, se concrète immédiatement, tandis que l'α-cyanaphtaline reste liquide pendant plusieurs jours. Soumis à la rectification, le produit brut passe principalement au-dessus de 300°; après plusieurs distillations et cristallisations dans la ligroïne bouillante, la β-cyanaphtaline est incolore.

La β-cyanaphtaline pure fond à 66°,5 en un liquide presque incolore qui se concrète par le refroidissement en une masse dure, sonore, ressemblant à la stéarine. Elle bout à 304-305° (corrigé); son odeur est faible, sa saveur est brûlante et aromatique; elle est à peine soluble dans l'eau, mais facilement dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans la ligroïne bouillante d'où elle cristallise en lamelles confuses remplissant tout le liquide; on en obtient de plus beaux cristaux par l'évaporation de la solution dans l'alcool aqueux ou dans l'éther de pétrole.

L'α-cyanaphtaline, qui cristallise aussi très-bien dans le pétrole, fond à 37,5° et distille à 297-298° (corrigé).

Acide β-naphtoïque, $C^{11}H^8O^2 = C^{10}H^7.CO^2H$. — La potasse alcoolique bouillante transforme facilement la β-cyanaphtaline en carboxynaphtaline, que l'auteur nomme *acide naphtoïque;* avec l'α-cyanure, il se forme un produit intermédiaire

$$Az\begin{cases}C^{11}H^7O\\H^2\end{cases}$$

qui n'a pas été examiné. La même transformation a lieu par l'acide chlorhydrique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 70.

Quand le dégagement d'ammoniaque a cessé, on distille l'alcool, on étend d'eau et on sature la liqueur alcaline par de l'acide chlorhydrique : il se précipite ainsi des flocons cristallins d'acide β-naphtoïque qu'on purifie par plusieurs cristallisations et distillations.

L'acide β-naphtoïque cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles blanches; il est peu soluble dans l'eau bouillante, à peine dans l'eau froide; l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il est inodore et sans saveur; chauffé, il émet des vapeurs irritantes et se sublime en longues aiguilles brillantes. Il fond à 182° (184° corrigé), c'est-à-dire 22° plus haut que l'acide α-naphtoïque; il bout au delà de 300°.

Comme l'acide α, l'acide β-naphtoïque se dédouble en naphtaline et acide carbonique lorsqu'on le distille avec de la baryte :

$$C^{10}H^7.CO^2H = C^{10}H^8 + CO^2.$$

Les β-naphtoates sont peu solubles, sauf les sels alcalins; la solubilité paraît moindre que pour les α-naphtoates.

Le *β-naphtoate d'argent* $C^{10}H^7CO^2Ag$ se précipite en flocons cristallins peu solubles dans l'eau bouillante; il est encore plus soluble à froid que l'acide lui-même.

Le *β-naphtoate de calcium* $(C^{10}H^7.CO^2)^2Ca + 3H^2O$ s'obtient par double décomposition en flocons blancs solubles dans beaucoup d'eau bouillante, d'où le sel cristallise en faisceaux de longues aiguilles soyeuses. Il exige 1800 parties d'eau à 15° pour se dissoudre, tandis que le sel α n'en exige que 93 parties. Ce sel perd son eau à 120°.

Le *sel barytique* β $(C^{10}H^7.CO^2)^2Ba + 4H^2O$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches. Il est moins soluble que le sel α et exige, pour se dissoudre, 1400 parties d'eau à 15°.

Les sels ferreux, mercureux, plombique et zincique, donnent dans la solution des β-naphtoates alcalins des précipités blancs; les sels cuivriques, un précipité verdâtre, et les sels ferriques, un précipité couleur de chair.

Sur les acides bromophtalique et nitrophtalique, par M. A. FAUST (1).

Acide bromophtalique $C^8H^5BrO^4$. Le brome ne se substitue que difficilement dans l'acide phtalique; chauffé à 180° avec un excès de brome et de l'eau, cet acide ne se bromure qu'incomplétement. Le produit

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 107.

des tubes évaporé à sec, recristallisé dans l'eau, fournit l'acide bromophtalique impur qui reste dans les eaux-mères; on le transforme en sel de potassium qu'on fait cristalliser dans l'alcool à 90 centièmes. A l'état impur, il se précipite de la solution aqueuse de ce sel, par l'addition d'un acide, à l'état d'une huile se concrétant peu à peu; mais quand il est pur, il se dépose en poudre cristalline soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond entre 136 et 138°.

Le *sel de potassium* $C^8H^3BrO^4K^2 + 2H^2O$ cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles brillantes, déliquescentes et perdant leur eau à 120°. Les autres sels s'obtiennent à l'aide de celui-ci, par double décomposition.

Sel barytique $C^8H^3BrO^4Ba + 2H^2O$. Poudre cristalline peu soluble; perd son eau à 140°.

Sel de plomb $C^8H^3BrO^4Pb$. Poudre blanche presqu'insoluble. Un excès d'acide acétique bouillant le dissout, mais le laisse de nouveau déposer par le refroidissement.

Sel de cuivre $C^8H^3BrO^4Cu$. Poudre bleu clair, peu soluble.

Sel d'argent $C^8H^3BrO^4Ag^2$. Précipité blanc caillebotté, peu soluble.

L'*éther éthylique* forme une huile jaunâtre d'une odeur particulière, bouillant vers 295° en se décomposant en partie. On l'obtient en saturant d'acide chlorhydrique une solution alcoolique de l'acide.

Acide nitrophtalique $C^8H^5(AzO^2)O^4$. S'obtient par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique sur l'acide phtalique. Après 24 heures, on précipite par l'eau, on transforme l'acide en sel potassique qu'on fait cristalliser dans l'alcool à 90° bouillant et qu'on décompose ensuite, en solution aqueuse, par un acide. Il cristallise dans l'éther en prismes d'un jaune pâle, fusibles à 208-210° en se transformant en anhydride. L'acide nitrophtalique est soluble dans l'eau et dans l'éther.

Le *sel potassique* $C^8H^3(AzO^2)O^4K^2 + H^2O$ s'obtient en aiguilles jaunâtres par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse. L'alcool à 90° le laisse cristalliser à l'état anhydre. Soluble dans l'eau et perdant son eau à 120°.

Sel acide d'ammonium $C^8H^3(AzO^2)O^4AzH^4H + H^2O$. Il se sépare en aiguilles jaunâtres par le mélange des solutions alcooliques du sel neutre et de l'acide. Le sel neutre cristallise difficilement.

Le *sel barytique* $C^8H^3(AzO^2)O^4Ba + 2H^2O$ cristallise de sa solution sursaturée en lamelles brillantes jaunâtres. Peu soluble dans l'eau. Il perd à 150° son eau de cristallisation.

Le *sel de zinc* renferme 1 1/2 H^2O, forme des tables quadratiques microscopiques, solubles dans l'eau; il se déshydrate à 130°.

Le *sel de plomb* renferme 1 1/2 H^2O. Précipité blanc peu soluble.

Sel acide de cuivre $(C^8H^4(AzO^2)O^4)^2Cu + 5H^2O$. Se sépare en aiguilles microscopiques lorsqu'on mélange à chaud des solutions du sel de potassium et de sulfate de cuivre. Perd son eau à 150°.

Le *sel d'argent* $C^8H^3(AzO^2)O^4Ag^2$ forme une poudre blanche peu soluble.

L'*éther* s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique de l'acide; par l'évaporation de cette solution, il reste à l'état d'un liquide oléagineux se concrétant peu à peu.

Cet acide paraît identique avec celui que Laurent a obtenu par l'ébullition de la naphtaline avec l'acide azotique.

Indépendamment de cet acide, il paraît s'en former un autre, isomérique, dont le sel barytique $C^8H^3(AzO^2)O^4Ba + H^2O$ forme une poudre amorphe, rouge, peu soluble dans l'eau.

Sur l'acide toluique du xylène du goudron de houille, par M. W. AHRENS (1).

Dans le but d'obtenir des quantités notables d'acide toluique fusible à 176°, l'auteur a oxydé par de l'acide azotique, étendu de 3 volumes d'eau, le xylol du goudron de houille rectifié, distillant de 138 à 140°. L'oxydation se faisait par portions de 20 grammes dans de petits ballons adaptés à des réfrigérants ascendants; l'ébullition était prolongée pendant plusieurs jours. Le produit fut ensuite étendu d'eau, pour séparer un peu d'acide nitrotoluique non volatil, puis distillé. Le liquide distillé fut saturé par de la chaux, puis, après concentration, la solution calcique fut traitée par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide formé.

L'acide ainsi obtenu commençait à fondre déjà à 72-76° et dans la partie fondue nageait une portion beaucoup moins fusible, que l'auteur pensait d'abord être un peu d'acide nitroluique entraîné, mais il s'est assuré qu'il n'en était rien; en outre le produit total avait parfaitement la composition de l'acide toluique et devait, par conséquent, être formé de deux acides isomériques. Les tentatives faites pour les isoler par cristallisation de leurs sels barytiques ou calciques n'aboutirent pas; la distillation fractionnée ne réussit guère mieux : la majeure partie distillait à 250-260° et le produit distillant en dernier lieu avait

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 102.

un point de fusion beaucoup plus élevé (150-160°), mais pas assez constant pour indiquer une séparation nette.

On arrive plus aisément à une séparation, en opérant sur les composés nitrés. L'acide toluique précédent, distillé, fut transformé en acide nitré, puis en sels barytiques de ce dernier; à chaud déjà, avec des solutions étendues, il se sépare des aiguilles radiées qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Par neutralisation avec le carbonate de chaux, on obtient également un sel peu soluble, en même temps que des sels solubles.

I. *Acide nitrotoluique du sel calcique peu soluble* ($C^6H^3(AzO^2)CH^3COOH$). Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en gros prismes monocliniques, à faces miroitantes, *m, p,* et *b* $^1/_2$. Il fond à 190°.

Le *sel barytique* renfermant $(C^8H^6(AzO^2)O^2)^2Ba + 4H^2O$ a été cité plus haut; le *sel de calcium* qui contient $3H^2O$ cristallise en prismes rhomboïdaux très-peu solubles à froid. Le *sel de plomb* forme par double décomposition un précipité soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en belles aiguilles incolores; il est anhydre et basique; il renferme $(C^6H^3(AzO^2)CH^3COO)Pb(OH)$. Le *sel de cadmium* est plus soluble que le sel de plomb; il cristallise par le refroidissement en belles aiguilles d'un éclat soyeux.

II. *Acide amidotoluique* $C^6H^3,AzH^2,CH^3,COOH$. S'obtient facilement par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'acide précédent. Il forme de longues aiguilles jaunâtres, déliées, solubles dans l'eau, fusibles à 164-165°.

L'amidotoluate de baryum $(C^6H^3,AzH^2,CH^3,COO)^2Ba + 1\ 1/2H^2O$ est si soluble dans l'eau qu'on ne l'obtient cristallisé qu'en le séchant à 140°, le dissolvant dans l'alcool absolu et ajoutant de l'éther à la solution alcoolique.

Le *sel de cuivre* forme un précipité cristallin vert, anhydre, notablement plus soluble que l'amidobenzoate.

Le *sel de plomb* forme un précipité pulvérulent jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare en longues aiguilles jaunâtres, anhydres.

Le *sel d'argent* se sépare de l'eau bouillante en longues aiguilles soyeuses, anhydres, très-peu solubles à froid.

Acide nitroxytoluique $C^6H^3(AzO^2)(OH)CH^3COOH$. On l'obtient par l'action d'une solution récente d'acide nitreux sur l'acide amidotoluique. Il forme de longues aiguilles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau, non volatiles avec la vapeur d'eau. Son pouvoir colorant intense rappelle ce-

lui de l'acide picrique. Cet acide fond à 187-188°. Son sel barytique $(C^6H^3,AzO^2(OH)CH^3COO)^2Ba + 7H^2O$ est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

III. *Acides nitrotoluiques des sels calciques solubles.* — Les solutions des sels calciques d'où s'est séparé le sel de calcium peu soluble décrit plus haut, fournissent un mélange d'acides fusible à 175°. Une cristallisation dans l'alcool dédouble facilement ce mélange en prismes monocliniques limpides, fusibles à 220°, et en longues aiguilles déliées, fusibles à 217-218°. Ces deux acides sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Le *sel calcique* de l'acide fusible à 220° est très-soluble dans l'eau et cristallise mal dans l'eau, mais séché à 140° et dissous dans l'alcool, il cristallise en grandes tables incolores. L'auteur a essayé vainement de régénérer l'acide toluique correspondant à ce dernier sel, en réduisant par l'amalgame de sodium l'acide amidé correspondant. Mais il a pu transformer en acide toluique l'acide parabromotoluique obtenu par le même xylène.

IV. *Transformation de l'acide parabromotoluique en acide isotoluique.* — Le bromoxylol, bouillant à 200-208°, oxydé par l'acide chromique, fournit l'acide parabromotoluique (1) en même temps qu'un autre acide isomérique qui sera décrit ultérieurement. Ces deux acides se distinguent l'un de l'autre par leurs sels calciques, le premier formant un sel peu soluble cristallisé en aiguilles incolores et renfermant

$$(C^6H^3Br,CH^3COO)^2Ca + 3H^2O;$$

le second un sel beaucoup plus soluble, cristallisant avec $8H^2O$. Le premier acide fond à 205-206°, le second à 185-190°.

L'acide fusible à 205° étant traité par l'amalgame de sodium fournit le sel de sodium d'un acide que l'auteur nomme *isotoluique*.

L'*acide isotoluique* isolé de son sel de sodium forme de fines aiguilles, d'une odeur butyreuse, fusibles à 90-93°, tandis que l'acide toluique normal fond à 176° et l'acide α-toluique à 72°. Cet acide est soluble dans l'eau et peut distiller avec la vapeur d'eau.

Son *sel calcique* $(C^6H^4,CH^3,COO)^2Ca + 2H^2O$ forme des aiguilles très-solubles dans l'eau, cristallisables dans l'alcool.

L'acide isotoluique, oxydé par l'acide chromique, donne un acide très-soluble dans l'eau et cristallisable, non volatil et ne fondant pas encore à 275°. Les propriétés de cet acide concordent avec celles de l'*acide isophtalique*.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. série, t. IX, p. 494.

Il est très-probable que l'acide isotoluique résulte de l'oxydation de l'isoxylol (1) contenu dans le goudron de houille.

Sur quelques produits de l'orseille, par M. J. STENHOUSE (2).

Préparation de l'orcine et de l'érythrite. — Pour séparer ces deux produits, obtenus par le dédoublement de l'érythrine préparée par les procédés connus, l'auteur évapore presqu'à sec leur solution aqueuse, reprend le résidu par du benzol bouillant à 110°-150°, dans un alambic de métal chauffé au bain de paraffine; le benzol dissout fort bien l'orcine, tandis que l'érythrite et la matière colorante brune qui l'accompagne y sont insolubles. Après une demi-heure de digestion on décante la solution claire, on l'agite avec de l'eau qui enlève l'orcine au benzol et l'on remet celui-ci en digestion avec la matière contenue dans l'appareil. Après trois ou quatre opérations semblables, on reprend le résidu de l'alambic par de l'eau bouillante, on filtre après refroidissement, l'on évapore la solution aqueuse presqu'à sec, et après quelques jours elle fournit une abondante cristallisation d'érythrite qu'il ne reste plus qu'à purifier comme à l'ordinaire. Quant à la solution aqueuse d'orcine, elle fournit facilement cette substance par la concentration.

Action du chlorure de soufre sur l'orcine. — Il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme un produit amorphe jaune, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, etc.; décomposable par la chaleur sans sublimation, et soluble dans les alcalis en se décomposant.

Ether orsellique. — On fait digérer l'érythrine brute et desséchée avec de l'alcool fort; après cinq heures on distille l'alcool et l'on évapore le résidu au bain-marie; le résidu visqueux épuisé par l'eau bouillante est desséché à 100°. Ce résidu étant traité par de la benzine bouillante lui cède l'éther orsellique, tandis que la picroérythrine et une résine restent insolubles. Par la distillation de la benzine, l'éther orsellique reste en cristaux volumineux qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'*éther méthylorsellique* s'obtient de même.

Diiodorsellate d'éthyle. $C^{10}H^{10}I^2O^4 = C^8H^5I^2(C^2H^5)O^4$. On l'obtient par l'action d'une solution étendue de chlorure d'iode sur la solution aqueuse de l'éther éthylorsellique; on lave le précipité à l'eau froide

(1) *Idem*, t. VIII, p. 424.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 288. Mars 1869.

et on le dissout, après dessiccation dans 10gr de sulfure de carbone; la liqueur filtrée fournit par l'évaporation l'éther iodé en petites aiguilles solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'eau bouillante. Il supporte une température de 100° sans se décomposer, puis il fond et émet des vapeurs d'iode. La solution alcoolique se décompose peu à peu.

Le dérivé iodé de l'orsellate de méthyle, qui ressemble au précédent, s'obtient de même.

Dosage des principes colorables des lichens. — L'auteur fait macérer 100gr de lichen avec une lessive étendue de soude; en répétant deux fois ce traitement, on enlève au lichen tous ses principes colorables; on ajoute ensuite à la solution une liqueur titrée de chlorure de soude (ce qui vaut mieux que le chlorure de chaux recommandé autrefois par l'auteur, parce que les liqueurs restent limpides). Par l'addition de l'hypochlorite, il se produit une coloration rouge qui disparaît après une ou deux minutes; une nouvelle addition d'hyprochlorite produit une nouvelle coloration, et ainsi de suite, tant que la liqueur renferme des principes colorables. De la quantité d'hypochlorite ajoutée on déduit par comparaison la quantité de principe colorant.

Sur la murrayine, par M. BLAS (1).

La murrayine est un glucoside découvert par M. de Vry dans la *Murraya exotica* L., des Indes orientales. Il est contenu dans toutes les parties de la plante, notamment dans les pétales. On évapore à consistance d'extrait la décoction aqueuse de ces dernières; on épuise l'extrait à l'eau froide, pour lui enlever les matières colorantes et des principes extractifs, puis on le traite par l'alcool absolu, qui dissout la murrayine et un de ses produits de dédoublement, la murrayétine; on précipite cette dernière par une solution alcoolique d'acétate de plomb, et la liqueur filtrée, traitée par l'hydrogène sulfuré, est évaporée à sec; le résidu, redissous dans un peu d'alcool absolu et traité par le noir animal, est abandonné à cristallisation.

La murrayine pure est une poudre légère, formée de petites aiguilles blanches, d'une saveur légèrement amère, peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool; elle ne cristallise que dans l'alcool absolu. Elle fond à 170°; à 115° elle perd de l'eau. Les solutions d'alcalis caustiques et carbonatés la dis-

(1) *Académie royale de Belgique.* Oct. 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 316.

solvent, et leurs solutions se colorent peu à peu en jaune et sont de nouveau décolorées par les acides, sans formation de précipité. Les solutions alcalines sont remarquables par leur fluorescence ; elles sont jaunes par transparence et bleu verdâtre par réflexion; la solution aqueuse pure n'est pas fluorescente, mais de faibles traces de murrayétine lui communiquent cette propriété; les solutions de fer, de cuivre, de mercure et de plomb ne la précipitent pas; le sous-acétate de plomb seul produit dans sa solution aqueuse un précipité au bout de quelques heures. La murrayine réduit le nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que la liqueur de Fehling, à 100°. L'acide azotique concentré la dissout avec une coloration jaune.

Les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus la dédoublent à chaud en glucose et murrayétine. La murrayine cristallisée, séchée à l'air, renferme $C^{36}H^{44}O^{20} + H^2O$. Après quelques heures, le dédoublement est complet, et la murrayétine cristallise en aiguilles blanches ou en prismes rhomboïdaux par le refroidissement.

La murrayétine est sans saveur, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, moins dans l'éther. Ses solutions sont légèrement acides et très-fluorescentes. Elle est soluble dans les alcalis qui augmentent sa fluorescence, mais ses solutions alcalines jaunissent par la chaleur et perdent cette fluorescence, qui ne reparaît pas après neutralisation par un acide.

Le chlorure ferrique colore en bleu-vert la solution aqueuse de murrayétine; l'acétate de plomb la colore d'abord en jaune, puis y occasionne un précipité jaune qu'un lavage prolongé décompose. La murrayétine fond à 110° et se sublime en partie en cristaux brillants; sa composition est $C^{24}H^{24}O^{10} + H^2O$; elle perd de l'eau par son exposition sur de l'acide sulfurique.

Le dédoublement de la murrayine est exprimé par l'équation :

$$C^{36}H^{44}O^{20} + 2H^2O = C^{24}H^{24}O^{10} + 2C^6H^{12}O^6,$$

qui correspond à la quantité de sucre formé. Ce sucre possède les caractères du sucre de raisin.

La murrayine est sans action sur l'économie, elle se retrouve en grande partie inaltérée dans les urines ; celles-ci ne renferment pas de sucre.

Sur l'acide gummique et ses combinaisons, par M. G. FELSKO (1).

Le nom d'*acide gummique* a été donné par M. E. Reichardt à un produit de l'action de l'oxyde de cuivre sur le glucose (2). M. Reichardt lui assignait la formule $C^6H^5O^{10}$; un peu plus tard M. A. Beyer décrivait un *acide oxygummique* $C^4H^5O^{11}$ qu'il regardait comme un degré plus avancé d'oxydation. L'auteur a repris l'étude de cet acide gummique et a cherché à remplacer l'acétate de cuivre primitivement employé par du chlorure de cuivre, afin de pouvoir se servir de liqueurs plus concentrées; dans ce cas il ne se forme que peu d'acide gummique, mais beaucoup d'acide oxalique, aussi l'auteur a-t-il suivi la marche indiquée par M. Reichardt.

Par l'évaporation de la solution de cet acide, il reste un liquide sirupeux, de composition constante $C^6H^5O^{10} + 3HO + 6aq$, d'où il ne se sépare que très-lentement des cristaux d'acide anhydre. L'acide liquide possède une saveur très-acide; à 120° il émet des vapeurs empyreumatiques, et chauffé un peu plus fort, il se charbonne. Il est soluble dans l'eau et l'alcool et est légèrement dextrogyre.

L'acide gummique ne précipite le chlorure de calcium qu'après neutralisation; l'eau de chaux le précipite immédiatement; le chlorure ferrique ne le précipite qu'après addition d'alcool. Il réduit facilement les solutions d'argent et de platine.

L'*anhydride gummique* se dépose peu à peu de l'acide sirupeux en prismes rhomboïdaux; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il ne perd rien à 110°; au-delà de cette température il se comporte comme l'acide hydraté. Il renferme $C^6H^5O^{10}$.

Gummates de potasse. Le sel $3KO,C^6H^5O^{10} + 3HO$, obtenu par neutralisation de l'acide, se sépare peu à peu en cristaux blancs; l'alcool le précipite lentement de sa solution aqueuse. Le sel

$$2KO,C^6H^5O^{10} + 5HO,$$

obtenu par addition d'acide au sel précédent, est aussi cristallisable; sa réaction est acide. Il perd HO à 93°, chauffé plus fort il se décompose. Le premier précipite immédiatement les sels de chaux et d'argent, le second ne précipite les sels de chaux qu'après neutralisation.

Le *gummate de sodium* $3NaO, C^6H^5O^{10} + 2HO$ cristallise difficilement; le sel $2NaO.HO,C^6H^5O^{10}$ cristallise aussi difficilement.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 356. Mars 1869.

(2) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. I, p. 197, et t. III, p. 437.

Le *gummate sodico-potassique* $KO,NaO,HO,C^6H^5O^{10}$ se dépose lentement en cristaux grenus ou en lamelles.

Le *gummate acide de lithium* $2LiO,C^6H^5O^{10} + 5HO$ est en cristaux réguliers grenus, solubles dans l'eau; le sel neutre est incristallisable.

Le *sel ammoniacal neutre* cristallise à la longue en aiguilles groupées en faisceaux, très-solubles et renfermant 4HO. Le sel acide:

$$2AzH^4O,HO,C^6H^5O^{10} + 5HO$$

cristallise facilement en longues aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel barytique neutre* $3BaO,C^6H^5O^{10} + 6HO$ forme un précipité soluble dans les acides, peu soluble dans l'eau bouillante; on obtient également le sel bibarytique par double décomposition. Le *sel tricalcique* s'obtient de même, il est anhydre et soluble dans l'acide acétique; le sel dicalcique renferme 2HO. Le *sel distrontique* $2SrOHO,C^6H^5O^{10} + HO$ est comme le sel barytique.

Les *sels magnésiens* cristallisent lentement; ils n'ont pas été obtenus purs.

L'acide gummique et ses sels alcalins ne précipitent pas les sels d'alumine, de sesquioxyde de fer et de chrome.

Le *gummate de cobalt* $3CoO,C^6H^5O^{10} + 2HO$ forme un précipité floconneux rouge insoluble dans l'acide acétique.

Le *gummate de nickel* $2NiO,HO,C^6H^5O^{10} + 2HO$ est un précipité gris-jaune soluble dans un grand excès d'acide acétique.

L'auteur décrit encore les sels suivants :

$3ZnO,C^6H^5O^{10}$, précipité volumineux blanc. $3CdO,C^6H^5O^{10} + 2HO$, précipité volumineux jaune-brun peu soluble dans l'acide acétique. $3CuO,C^6H^5O^{10} + 5HO$, précipité floconneux vert soluble dans un excès de sel de cuivre et dans l'acide acétique. $3PbO,C^6H^5O^{10} + 5HO$, précipité jaunâtre soluble dans un excès d'acide acétique. $3SnO,C^6H^5O^{10}$, précipité floconneux jaune, insoluble dans l'acide acétique.

Le bichlorure d'étain ne donne pas de précipité avec les gummates.

Le nitrate de bismuth produit avec les gummates alcalins un précipité floconneux brun, insoluble dans l'acide acétique.

Tous ces sels sont solubles dans l'acide azotique.

Le *gummate triargentique* s'obtient avec les gummates alcalins correspondants à l'état d'un précipité floconneux jaune, se réduisant facilement. Il est anhydre. On obtient le même sel avec 5HO en employant le gummate diammonique.

Le *gummate diargentique* $2AgO,C^6H^5O^{10} + 4HO$ s'obtient avec l'acide gummique libre, à l'état d'un précipité blanc assez stable.

Le *gummate dimercurique* $2HgO,HO,C^6H^5O^{10} + 6HO$ s'obtient avec l'acide libre à l'état de flocons jaunes, solubles dans l'acide acétique.

Il se forme des éthers gummiques, en partie cristallisables, en partie incristallisables, par l'action de l'acide libre sur l'alcool absolu, ou plus facilement en éthérifiant l'alcool par l'acide chlorhydrique. Ces éthers n'ont pas été isolés.

L'acide gummique est donc un acide tribasique :

$$C^6H^5O^{10},3HO = C^6H^8O^{13} \text{ (1)}.$$

Sur un principe contenu dans la résine de Ferreira spectabilis, par M. F. W. GINTL (2).

Ce principe a été désigné par M. Peckolt sous le nom d'*angéline*, et est indiqué comme l'alcaloïde contenu dans la résine dite d'Angelini pedra. (Catalogue de la collection pharmaceutique de l'exposition de Rio de Janeiro, en 1866.) Pour l'extraire, on épuise la résine par de l'eau, puis on la dissout dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et on évapore à cristallisation; le chlorhydrate ainsi obtenu, purifié par des cristallisations réitérées, fournit l'angéline par précipitation de la solution aqueuse bouillante par l'ammoniaque. L'angéline que l'auteur a eue entre les mains formait une poudre légère, d'un blanc un peu rougeâtre; pour la purifier, il l'a transformée en chlorhydrate qui a été soumis à six ou sept cristallisations dans l'eau acidulée.

L'eau pure décompose ce chlorhydrate; on l'a dissous dans de l'eau bouillante et la solution, très-étendue, a abandonné par un refroidissement lent des cristaux exempts d'acide chlorhydrique; c'est l'angéline pure, qui se présente en aiguilles soyeuses, déliées et flexibles, réunies généralement en faisceaux. L'angéline est presque insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante; elle est encore moins soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther. Sa solution aqueuse est in-

(1) Dans une note annexée à ce mémoire, M. Reichardt maintient l'exactitude de ses formules, qui se trouvent appuyées par les expériences de M. Felsko, répondant aux doutes qu'avait élevés M. Claus (*Bullet. de la Société chim.*, nouv. sér., t. XI, p. 157) sur la nature de l'acide gummique qu'il envisage comme de l'acide tartrique $C^6H^4O^{10}$. Nous croyons que les formules de l'acide gummique et de ses sels seront difficilement acceptées et que l'étude de ces composés demande de nouveaux développements. Du reste M. Reichardt annonce de nouvelles recherches sur ce sujet. (*Réd.*)

(2) *Sitzungsberichte der Akademie zu Wien*, t. LVIII. Oct. 1868. — *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 116, 1869, n° 2.

colore, neutre, sans saveur; elle ne précipite ni l'acétate ni le sous-acétate de plomb. Les acides minéraux la dissolvent facilement en donnant des sels à réaction acide; les acides faibles la dissolvent plus difficilement, sans donner de combinaison définie.

Les sels d'angéline se décomposent par l'eau en abandonnant une partie de la base qui, redissoute dans une grande quantité d'eau bouillante, se dépose presque entièrement par le refroidissement, à l'état de liberté; l'alcool et l'éther enlèvent également l'acide à ces sels. Les alcalis précipitent l'angéline de la solution acide de ces sels, mais un excès d'alcali la redissout. Le chlorure de platine n'occasionne pas de précipité, même dans la solution acide concentrée; l'acide phosphomolybdique et le réactif de Nessler les précipitent en partie. Ces sels, additionnés d'alcool, abandonnent la base à l'état d'une masse gélatineuse blanche, formée d'aiguilles microscopiques.

La solution ammoniacale d'angéline abandonne par l'évaporation cette base en faisceaux volumineux, exempts d'ammoniaque.

L'angéline pure ne change pas de poids à 100-150°; chauffée plus fort, elle fond en un liquide jaunâtre épais, cristallisant par le refroidissement; puis elle se volatise en répandant une odeur aromatique. Lorsqu'on la chauffe dans un ballon, il distille sur les parois froides un liquide épais et jaunâtre, se prenant par le refroidissement en une masse cristalline qui paraît être un produit de décomposition.

La composition de l'angéline, $C^{10}H^{13}AzO^{3}$, en fait un homologue de la tyrosine, et l'auteur a reconnu son identité avec la ratanhine de Ruge (1); elle présente les mêmes réactions avec l'acide azotique (coloration rouge, puis violette par l'acide étendu et bouillant, coloration verte ou brune si l'acide est concentré), avec l'oxyde de mercure et avec le chlorure ferrique (coloration violette de la solution dans l'acide sulfurique concentré, préalablement neutralisée par du carbonate de baryte).

(1) *Bull. de la Soc. chim.* nouv. sér., t. III, p. 444.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Emploi du chlore dans l'affinage de l'or, par M. F. B. MILLER (1).

On affine généralement l'or en le fondant avec de l'argent et traitant l'alliage ainsi obtenu par l'acide nitrique ou sulfurique. L'auteur propose de remplacer cette méthode par l'emploi du chlore, qui n'attaque pas l'or à chaud, tandis qu'il transforme l'argent et les autres métaux en chlorures. On fond l'or avec du borax, dans un creuset d'argile imprégné de borax par immersion dans la solution de ce sel, afin d'empêcher le suintage du chlorure d argent; le creuset est fermé par un couvercle percé d'un trou central, par lequel, lorsque l'or est fondu, on fait passer un tuyau de pipe plongeant jusqu'au fond du creuset et servant de tube de dégagement d'un appareil à chlore sec. On peut ainsi facilement affiner en une fois 400 onces d'or. A l'aide d'un autre tuyau de pipe, on prend de temps en temps un essai dont on détermine le titre.

L'opération terminée, on retire le creuset du feu et, après que l'or s'est solidifié, on décante sur une plaque les chlorures fondus; on fond de nouveau l'or et on le coule en barres. Pour réduire la plaque de chlorure d'argent, on l'assujettit entre deux barres de fer et l'on plonge ce système pendant 24 heures dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique. L'argent ainsi réduit renferme encore de l'or, qu'on en retire en le dissolvant dans de l'acide azotique; l'or se sépare alors en flocons, tel qu'il se précipite de ses solutions, ce qui porterait à croire qu'il n'est pas mélangé mécaniquement à l'argent, mais qu'il y est combiné à l'état de chlorure. On peut aussi le retirer en fondant l'argent avec une petite quantité de carbonate de potasse; on obtient ainsi un culot d'argent tenant or, tandis que le chlorure d'argent non réduit est tout à fait exempt d'or.

Emploi de la fuchsine pour la teinture en écarlate, par M. C. ZULKOWSKY (2).

Il n'est pas facile d'arriver, au moyen de la fuchsine et d'une matière colorante jaune, à produire une teinture écarlate; si on se sert

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VI, p. 122. Déc. 1868. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 125.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 142.

d'acide picrique, par exemple, les nuances obtenues sont ternes, ce qui tient en partie à ce qu'il se forme sur la fibre un précipité cristallin de picrate de rosaniline, bronze doré. D'autre part, on sait que la fuchsine ne communique à la laine et à la soie des nuances extrêmement vives que lorsque la teinture se fait sur bains alcalins (aussi les teinturiers en soie ajoutent-ils à leurs bains du savon de Marseille); si, pour éviter la précipitation du picrate de rosaniline, on commence par teindre en jaune au moyen de l'acide picrique ou du jaune de naphtaline, et qu'ensuite on teigne en fuchsine, ces matières colorantes tomberont au bain de savon. Il faut donc prendre un jaune solide, et spécialement un jaune légèrement doré, car les jaunes verdâtres communiqueraient à la fibre une nuance terne.

L'auteur donne la préférence à la graine de Perse; il teint à 80°, avec de l'extrait de graine, après avoir préalablement mordancé en oxymuriate d'étain, alun et crème de tartre.

La teinture en fuchsine se donne sur le jaune; le bain est monté avec $0^{gr},145$ de fuchsine-diamant (préalablement dissoute dans l'alcool) et $1^{gr},7$ de cristaux de soude par litre d'eau; on teint de 50 à 60°.

Les cristaux de soude mettent la rosaniline en liberté; mais, vu la faible concentration du bain, elle reste en dissolution. En teignant avec ce bain alcalin, on a l'avantage non-seulement de produire des nuances plus pures, mais encore d'éviter la formation, par refroidissement, des pellicules de fuchsine cristallisée qui se forment toujours sur les bains neutres et qui tachent forcément les tissus et les fils à teindre.

Lorsque la nuance cherchée est obtenue, on lave à l'eau; les eaux de lavage s'écoulent presque incolores, ce qui, on le sait, n'est pas le cas lorsqu'on teint sur bain non alcalin. CH. L.

Même sujet, par M. REIMANN (1).

L'auteur pense que la difficulté d'obtenir de l'écarlate avec la fuchsine et l'acide picrique ne provient pas de la précipitation du picrate de rosaniline sur les fibres textiles; en effet, dit-il, si l'on teint dans deux bains successifs, il ne se formera pas de précipité cristallin et cependant l'écarlate sera toujours terne. Au contraire, on obtient aisément de belles nuances écarlates avec certaines matières colorantes jaune-orangé, comme le curcuma, la flavine, les graines de Perse, etc.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 328.

La raison donnée par Reimann est la suivante :

« Le spectre solaire nous montre des couleurs mixtes, formées de rouge, de jaune et de bleu, et qui cependant ne sont pas décomposables en leurs éléments ; ainsi, il existe un orangé, un violet, un vert *simple* ou *indécomposable*.

« La fuchsine est un mélange de rouge et d'un violet simple qui lui donne le ton bleuté que nous lui connaissons. Ce violet peut être transformé en blanc si on lui ajoute du jaune, mais l'écarlate produit par le jaune et le résidu rouge manque de feu et de fraîcheur. Cela tient à ce que nous sommes habitués à voir dans l'écarlate une certaine proportion d'orangé indécomposable, et l'acide picrique ne peut naturellement pas produire cet orangé. »

D'après l'auteur, on réussit mieux l'écarlate avec la flavine et le quercitron qu'avec les graines de Perse, qui conviennent surtout pour l'impression. CH. L.

Observations sur les produits accessoires de la fabrication de la soude et du chlore, par M. RICHTERS (1).

I. — *Marcs de soude.*

Le marc (1 kilogr. environ) a été recueilli aussitôt après la lixiviation et lavé sur un entonnoir jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublassent plus les solutions métalliques (zinc) : à ce moment on l'a étendu sur une plaque de porcelaine dégourdie, sur laquelle, au bout d'un quart d'heure, il est tombé en une poudre d'un gris clair. Trois échantillons de différentes fabrications ont été analysés et ont donné les résultats suivants :

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
Sulfure de calcium (CaS)	37,62	38,04	39,10
Sulfure de fer (FeS)	1,88	1,73	2,01
Hyposulfite de chaux ($CaOS^2O^2$)	2,69	3,02	2,35
Sulfite de chaux ($CaOSO^2$)	0,74	0,31	0,63
Carbonate de calcium ($CaOCO^2$)	23,18	22,24	24,02
Sulfate de calcium ($CaOSO^3$)	1,68	1,01	1,38
Chaux (CaO)	6,49	7,00	7,25
Alumine (Al^2O^3)	2,11	2,02	2,00
Magnésie (MgO)	0,64	0,54	0,70
Soude (NaO)	2,52	2,10	1,89
Acide silicique (SiO^2), combiné	4,24	4,03	4,62
Eau	2,32	3,29	4,51
Sable	7,74	6,82	7,21
Charbon	5,41	6,00	6,39
	99,26	98,17	101,06

(1) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CXCII, p. 60, 133 et 234.

Pour faire cette analyse l'auteur a adopté la voie suivante :

1) 0,1 — 0,15 gr. ont été traités par une solution normale faible d'iode, acidulée par 8 à 10 gouttes d'acide chlorhydrique. Après une demi-heure de contact, on a neutralisé par le carbonate de sodium, et, au moyen de l'hyposulfite, on a déterminé la quantité d'iode existant encore dans la solution ; l'iode disparu correspond aux sulfures métalliques, à l'acide sulfureux et à l'acide hyposulfureux contenus dans le marc.

2) 10 gr. ont été traités par 1 litre d'eau froide, privée d'air, et additionnée de quelques grammes d'acétate de zinc, dans un vase que l'eau remplissait complétement, de manière à éviter la plus petite trace d'air : après 24 heures, on a filtré, et dans 100 cent. cubes de la liqueur on a dosé SO^2 et S^2O^2 au moyen de l'iode. Le reste du liquide acidulé par ClH a été évaporé ; le soufre provenant de S^2O^2 a été oxydé et dosé à l'état de sulfate de baryum.

Les chiffres fournis par 1) et 2) permettent de calculer le poids des sulfures, du sulfite et de l'hyposulfite contenu dans le marc.

L'acide carbonique a été déterminé en mélangeant 1 gramme de marc avec environ 2 grammes de chromate de potassium en poudre fine, et ajoutant de l'acide nitrique au mélange.

Pour l'acide sulfurique, on a traité à l'abri de l'air 5 grammes de la poudre par l'acide chlorhydrique faible, et après filtration on a précipité par du chlorure de baryum, etc.

On sait que, dans le procédé suivi à Dieuze pour le traitement des marcs de soude, on oxyde ces marcs à l'air, et on les soumet ensuite à la lixiviation qui produit les *eaux jaunes*.

II. — *Eaux jaunes.*

Ces eaux renferment, comme on le sait, avec de petites quantités de sulfate et de chlorure de calcium, du polysulfure, du sulfhydrate et de l'hyposulfite de chaux.

Mond a donné un procédé qui permet de doser facilement les deux derniers produits : quant au sulfure, il admet pour sa composition CaS^2. Hofmann donne à ses eaux jaunes la formule CaS^3 et CaS^4.

Il est évident que ces eaux ne peuvent avoir de composition constante et que leur nature varie d'après le plus ou moins d'oxydation qu'elles ont subie.

Le procédé suivant donne (*a*) la proportion du sulfure, (*b*) le soufre combiné à l'état de sulfure ou de sulfhydrate (*c*), l'acide hyposulfurique ; ces données suffisent dans la majorité des cas.

On opère sur 100 cent. cubes de solution, dans un ballon de 300 cent. cubes environ; on dirige dans le liquide un courant d'acide carbonique, qu'on maintient pendant 4 à 5 heures, jusqu'à ce que le gaz qui se dégage ne noircisse plus le papier de plomb;

$$CaS^{n} + HO + CO^{2} = CaOCO^{2} + S^{n-1} + HS$$

et $$CaSHS + HO + CO^{2} = CaOCO^{2} + 2HS;$$

on filtre et on titre l'acide hyposulfureux au moyen de l'iode (c).

Le mélange de soufre et de carbonate de chaux est traité par l'acide chlorhydrique; le soufre non dissous est séché et pesé (a).

20 cent. cubes d'eaux jaunes sont étendus de 100 cent. cubes d'eau dans un vase d'un demi-litre bouché à l'émeri : on y ajoute, avec une burette, 2/10 de la solution d'argent, et on opère ainsi jusqu'à ce qu'après agitation une nouvelle addition ne détermine plus de précipité.

De la quantité de la liqueur d'argent consommée on déduit la proportion de soufre combiné à l'état de sulfure et de sulfhydrate.

Ces trois données permettent de calculer les chiffres cherchés.

On a ainsi trouvé par litre d'eaux jaunes :

	Poids spécifique.	Soufre du polysulfure.	Soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.	Soufre à l'état d'hyposulfite.
1	1,045	3,37	4,07	8,25
2	1,050	9,00	7,38	5,12
3	1,043	3,38	3,48	7,04
4	1,058	12,95	4,57	7,42
5	1,072	3,83	2,57	14,14
6	1,175	6,35	2,53	19,20
7	1,084	10,21	4,69	14,08
8	1,079	11,04	5,78	11,84

III. — *Résidus solides des eaux jaunes.*

Les résidus définitifs que l'on obtient après l'oxydation du marc et son épuisement renferment, d'après Hofmann :

$CaSO^{3}$	66,2 p. %
$CaOCO^{2}$	1,3 —
CaO	21,0 —
$Al^{2}O^{3}, Fe^{2}O^{3}$	7,0 —
$Mn^{3}O^{4}$	1,5 —
Parties insolubles	3,0 —

Les chiffres donnés par l'auteur sont très-différents.

	I. Couleur blanche avec une pointe de gris.	II. Couleur bleu jaunâtre avec un peu de jaune.	III. Couleur comme II.
$CaOCO^2$	45,63	53,02	53,51
$CaOSO^2$	29,85	27,92	22,41
$CaOS^2O^2$	6,29	1,69	0,56
$CaOSO^3$	4,59	6,62	10,61
HO	9,50	7,74	8,45
Insoluble	3,50	4,75	4,85
	99,37	101,74	100,39

La présence du sulfite de chaux en quantité aussi considérable a empêché le fabricant de se débarrasser de ces résidus comme engrais.

IV. — *Sulfure de manganèse oxydé.*

Le chlorure de manganèse neutralisé a été précipité par les eaux provenant de la soude, dans des bassins maçonnés, très-peu profonds : le précipité après décantation a été lavé trois fois, puis séché et oxydé à l'air, de sorte qu'au bout d'un certain temps il ne renfermait plus de sulfure de manganèse.

	(a)	(b)	(c)
Mn^2O^3	19,97	25,85	18,88
MnO	12,79	14,55	10,76
Fe^2O^3	0,35	0,40	0,55
CaO	5,82	1,37	6,40
NaO	Traces	Traces	0,57
S^2O^2	3,70	0,40	1,34
Cl	1,59	0,73	0,65
SO^3	2,51	4,59	4,76
Sable	1,55	0,42	1,51
S	51,52	51,76	53,92
	99,78	100,97	99,34

V. — *Résidus après le grillage du sulfure de manganèse.*

Les précipités (a) et (c) ont été grillés dans le four à soufre, et ont donné comme résidu (a) 67,5; (c) 59,2 p. °/₀ d'un produit qui a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

		(a)	(c)
Soluble dans l'eau.	MnO	27,76	24,72
	CaO	8,00	9,73
	NaO	1,18	0,87
	SO^3	42,88	41,68
	Chlore	Traces	0,99
Insoluble dans l'eau.	Mn^2O^3	10,94	11,37
	MnO	4,90	6,84
	Fe^2O^3	0,66	0,68
	Sable	3.05	2.60
		99,37	99,48

Si l'on compare la quantité de soufre trouvée dans le précipité séché à l'air avec celle qui existe dans le résidu du grillage, on voit que dans (*a*) 75,8 et dans (*c*) 80,7 de ce soufre ont été brûlés à l'état d'acide sulfureux.

Lorsqu'on calcine ces résidus avec du salpêtre, on obtient un produit qui, après lavage, renferme environ 55 p. $^0/_0$ de peroxyde de manganèse (Hofmann); ces résultats sont confirmés par l'auteur.

Il peut arriver que la proportion de vapeurs nitreuses développées dans cette réaction soit supérieure à celle qu'exige la fabrication de l'acide sulfurique. Il est donc intéressant d'étudier si, dans un cas pareil, on pourrait régénérer à l'état d'acide nitrique tout l'azote du salpêtre, et si le terme ultime de la réaction, la transformation totale du sulfate de manganèse en peroxyde d'après la réaction :

$$NaOAzO^5 + MnOSO^3 = NaOSO^3 + MnOAzO^5$$
$$MnOAzO^5 = MnO^2 + AzO^4,$$

pourrait être industriellement réalisée ; la difficulté provient de ce que la température à laquelle le nitrate de soude se décompose est assez rapprochée de celle où le peroxyde de manganèse lui-même est décomposé. Les résultats de M. Richters sont les suivants (nous renvoyons le lecteur au mémoire original pour le détail des expériences) :

1. L'auteur n'est pas arrivé à une décomposition totale du nitrate à une température assez basse pour qu'il n'y ait point de perte d'oxygène.

2. Lorsque la décomposition du nitrate est totale, on peut régénérer l'acide nitrique en totalité, ou du moins à peu de chose près.

3. Lorsqu'au lieu de prendre les résidus manganifères eux-mêmes, on traite par le nitre le sulfate de manganèse qu'ils renferment, on produit un oxyde bien plus riche en oxygène.

L'auteur propose, pour la régénération du manganèse, le procédé suivant :

Le mélange de soufre et de manganèse est épuisé par le sulfure de carbone, opération qu'il considère comme très-pratique, et le manganèse est ensuite oxydé par l'acide nitrique.

La transformation complète des divers oxydes de manganèse existant dans le *sulfure de manganèse oxydé*, en peroxyde de manganèse par l'acide nitrique, a lieu déjà à 220°; en chauffant à 320°, il n'y a pas

de perte d'oxygène, ce n'est qu'à 360° que le dégagement d'oxygène commence.

L'emploi d'un acide concentré permet d'éviter la formation d'écumes abondantes qui se produisent toujours avec des acides moins forts. Il faut employer la quantité théorique d'acide nitrique; la proportion de peroxyde formé est toujours équivalente à celle de l'acide employé.

Dans sa dernière note, M. Richters rend compte des expérience qu'il a tentées pour voir s'il serait possible de déterminer entre le chlorure de manganèse et les marcs de soude une double décomposition complète.

Il s'est servi d'une dissolution de chlorure de manganèse pur, renfermant 6,823 MnCl, dans 100 centimètres cubes; d'un sulfure de calcium, renfermant 86,5 CaS, préparé au moyen du sulfate de chaux, et enfin du marc de soude (*a*) dont nous avons donné plus haut la composition.

Le sulfure de calcium, pas plus que le marc de soude, ne sont décomposés à froid par le chlorure de manganèse : ils conservent leur couleur grise et la teneur de la dissolution en manganèse ne varie pas.

La réaction a lieu à une douce chaleur; il se produit du sulfure de manganèse dont la présence est accusée par la coloration rougeâtre que prend le dépôt. L'auteur n'a réussi que deux fois à décomposer complétement le sulfure de calcium; dans les autres essais, les eaux de lavage se sont toujours colorées en jaune (coloration due à la formation de polysulfures).

De plus, même dans les cas où tout le sulfure de calcium a été décomposé, il n'a pas été possible d'obtenir des liqueurs exemptes de manganèse, sans doute parce qu'une partie du sulfure de manganèse formé ou du sulfure de calcium s'oxyde pendant l'opération. Ajoutons encore que la chaux existant dans le marc agit de son côté sur le chlorure de manganèse et le décompose en partie.

Le meilleur résultat a été obtenu en laissant digérer pendant 8 heures, au bain-marie, 50 centimètres cubes de la solution de manganèse avec 4gr, 97 de marc de soude. Le marc de soude n'a pas été complétement décomposé : on a précipité 93,64 p. °/₀ du manganèse employé. CH. L.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique, par M. CLEMM (1).

Les méthodes de dosage volumétrique de l'acide sulfurique les plus avantageuses sont dues à Wildenstein et à Mohr.

La première consiste à précipiter l'acide par une solution titrée de chlorure de baryum : comme il est difficile de saisir exactement le point où tout l'acide est précipité, Wildenstein recommande l'emploi des filtres à siphon, qui permettent d'essayer rapidement sur quelques gouttes de liquide si ce point est atteint.

La méthode de Mohr consiste à précipiter l'acide sulfurique par une solution titrée de chlorure de baryum, en employant un excès de cette solution, puis à enlever cet excès de baryte par du carbonate de sodium ou d'ammonium, à dissoudre le carbonate de baryum dans de l'acide azotique normal et à titrer l'acide par une solution alcaline normale.

Clemm propose à cette dernière méthode une modification qui permet d'opérer plus rapidement : l'acide à titrer est additionné de teinture de tournesol, neutralisé exactement, puis précipité par un excès de dissolution titrée de chlorure de baryum ; l'excès de baryte est précipité par une solution titrée de carbonate de sodium, et l'excès de carbonate de sodium titré par l'acide sulfurique normal.

L'auteur emploie les dissolutions suivantes :

Une dissolution normale de chlorure de baryum à 52 gr. par litre ; une dissolution normale de carbonate de sodium à 26gr,5 par litre ; une dissolution normale d'acide sulfurique à 20 gr. par litre.

Ces dissolutions s'équivalent goutte par goutte, ce qui facilite beaucoup les calculs. CH. L.

Emploi de la cryolithe dans la fabrication du verre, par M. BENBATH (2).

L'auteur a analysé un verre de cryolithe, provenant de l'*American hot-cast porcelain company* :

Cet échantillon, blanc laiteux, opalin, présente une résistance et une dureté égales au moins à celles d'un verre de bonne qualité : poids

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 229.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 239.

spécifique = 2,471. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants, dans lesquels la soude a été calculée par différence.

Silice	67,07
Alumine	10,99
Oxyde de fer	1,02
Oxyde de manganèse	1,09
Chaux	Traces
Soude	19,83
	100,00

D'après une notice de T. Ellis, ce produit est fabriqué en fondant un mélange de 1 partie de cryolithe avec 2 à 4 parties de sable quartzeux.

La réaction probable est la suivante :

$$\underset{\text{Cryolithe.}}{3NaFl,Al^2Fl^3} + 14SiO^2 = \underset{\text{Verre de cryolithe.}}{3NaOAl^2O^3,14SiO^2} + 3SiFl^2.$$

Il se dégage en effet, pendant l'opération, de grandes quantités de fluorure de silicium.

La formule ci-dessus donne des chiffres assez voisins de ceux qu'a trouvés M. Benrath.

Des essais faits en petit par l'auteur pour réaliser cette fabrication ont donné des résultats à peu près convenables.

La production industrielle du fluorure de silicium peut être d'un grand intérêt, puisqu'elle permet d'obtenir à bas prix l'acide fluosilicique dont on a indiqué dans ces dernières années de nombreux emplois. Ch. L.

Nouvelle méthode pour l'épuration de l'huile à brûler, par M. C. MICHAUD (1).

Les huiles d'éclairage contiennent une certaine quantité d'un principe désigné sous le nom de *mucilage*, qui les rend moins aptes à l'usage auquel elles sont destinées.

Divers procédés ont été indiqués pour obvier à cet inconvénient.

Le procédé dû à Thénard et qu'on attribue également à Denis de Montfort, consiste à mélanger à 100 parties d'huile, 1 à 2 parties d'acide sulfurique à 66, agiter, puis ajouter de l'eau au mélange de manière à enlever l'acide, tirer au clair et filtrer sur de la sciure de bois ou sur des mèches de coton.

On a modifié ce procédé par l'emploi d'agitateurs mécaniques, du

(1) Rapport de M. Chevallier (*Bulletin de la Société d'encouragem.*, 1869, p. 195).

chauffage à la vapeur, du charbon à filtrer, de la chaux pour saturer l'acide, etc.

Un autre procédé, dû à M. C. Wagner, consiste à agiter l'huile (100 parties) avec du chlorure de zinc d'une densité de 1,85 (1,5 parties), à l'exposer à un courant de vapeur d'eau, et à tirer au clair.

A la Villette, on a purifié l'huile pendant un certain temps, en la traitant par le charbon en poudre, mais ce procédé entraîne des pertes trop considérables.

D'après M. Puscher, on peut purifier l'huile en lui incorporant 3 p. % de fécule, et chauffant à l'ébullition pendant plusieurs heures; la fécule carbonisée se sépare de l'huile qu'on décante ou qu'on filtre.

Enfin, d'après M. Evrard, on réalise la même épuration en substituant des solutions alcalines faibles à l'acide sulfurique.

Le procédé dû à M. Michaud consiste à insuffler de l'air à travers l'huile pendant qu'on y fait tomber l'acide sous forme de filets nombreux et déliés; l'huile agitée vivement et mêlée entièrement à l'acide se charge d'air divisé qui forme, avec la *fèce* et l'acide qui s'y combine, un mélange d'une densité moindre, de sorte que ce mélange se rassemble à la surface du bain sous forme d'écumes volumineuses : on enlève ces écumes, puis on fait une nouvelle insufflation d'air et on continue ainsi jusqu'à ce que la matière écumeuse cesse de se former.

A ce moment on procède au lavage, qui se fait en dirigeant dans l'huile un courant de vapeur qu'on règle de façon à maintenir la température du mélange à 100°, pendant une demi-heure environ : on laisse l'eau se séparer, puis on abandonne l'huile au refroidissement (qu'on peut accélérer au moyen d'appareils réfrigérants) et on filtre.

On produit ainsi des huiles d'éclairage de qualité très-supérieure, brûlant sans charbonner ni noircir la mèche.

Action de l'oxygène de l'air sur le sulfure de fer, par M. A. WAGNER (1).

Certains chimistes ont admis jusqu'ici que le sulfure de fer se transforme à l'air en sulfate ferreux ou en sous-sulfate ferrique.

D'après l'auteur, il n'en est rien ; le sulfure de fer se transforme en soufre et en oxyde de fer; à froid, il ne se forme que des traces d'acide sulfurique, et ce n'est que sous l'influence de la chaleur que cet acide se développe plus abondamment.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 131.

Du monosulfure de fer préparé avec soin a été divisé en trois portions :

La première a été abandonnée pendant trois semaines à l'air, aux environs de 100°, et en la maintenant constamment humide;

La seconde, trois semaines à l'air, humide, mais à la température ordinaire;

La troisième, trois semaines à l'air sec, à la température ordinaire : pour dessécher le sulfure, l'auteur l'a soumis à un courant de gaz d'éclairage à 100°; l'oxydation a eu lieu sous l'influence d'un courant d'air desséché par l'acide sulfurique.

Les résultats de l'analyse ont été les suivants :

	I.	II.	III.
Soufre	24,35	28,32	27,94
Acide sulfurique	7,76	0,96	2,39
Oxyde ferreux	61,72	61,51	46,43
Oxyde ferrique	6,17	9 21	23,24
	100,00	100,00	100,00

Il est assez remarquable que dans l'expérience (III) la quantité d'oxyde ferrique ait été aussi minime; comme on retrouve de l'oxyde ferreux, après des semaines de réaction, il n'est pas impossible, dit l'auteur, qu'il se forme dans ces conditions de l'oxyde ferroso-ferrique. CH. L.

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate et l'oxyde de fer, à la température ordinaire, par M. E. BRESCIUS (1).

On sait que pour débarrasser le gaz d'éclairage de l'hydrogène sulfuré qui le souille, on le dirige sur un mélange de sulfate ou de chlorure de fer et de chaux (ou en d'autres termes, sur de l'oxyde de fer).

Diverses opinions ont été émises pour expliquer la réaction qui prend naissance.

D'après Berzelius, elle a lieu d'après l'équation

$$Fe^2O^3 + 3HS = Fe^2S^3 + 3HO.$$

Mais d'autres chimistes admettent que la réaction a lieu dans le sens suivant :

$$Fe^2O^3 + 3HS = 2FeS + 3HO + S.$$

L'auteur a élucidé cette question : de l'hydrate de fer chimiquement pur a été chargé dans un tube de verre, puis débarrassé de toute trace d'air, au moyen d'un courant longtemps prolongé d'acide

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 125.

carbonique, que pour plus de sûreté l'on faisait barboter dans de l'eau tenant en suspension du carbonate ferreux récemment précipité.

L'air ayant été complétement chassé, il dirige dans l'appareil de l'hydrogène sulfuré, lavé à l'eau et également privé d'air. Après 24 heures, il arrête l'hydrogène sulfuré et lave de nouveau l'appareil avec de l'acide carbonique pur et sec, en portant la température, de temps en temps, jusqu'à 50°, de manière à sécher autant que possible le sulfure obtenu.

Ce produit (qui s'oxyde très-lentement à l'air sec) ne renferme point ou seulement des traces de soufre libre; le sulfure de carbone n'en enlève que des quantités très-faibles et qui proviennent certainement de ce que le sulfure de fer formé s'est légèrement décomposé au contact de l'air humide qui pénètre dans l'appareil par les caoutchoucs et les bouchons.

La réaction a donc lieu comme l'avait dit Berzelius.

Comme aujourd'hui on remplace quelquefois l'hydrate de fer par l'oxyde provenant du grillage des pyrites, il a paru intéressant à l'auteur d'étudier l'action de l'hydrogène sulfuré sur cet oxyde.

De l'oxyde de fer chimiquement pur, récemment calciné, a été soumis d'abord à un courant d'acide carbonique desséché sur du chlorure de calcium et de l'acide phosphorique vitreux, puis pendant 8 heures à un courant d'hydrogène sulfuré desséché de même. Dans ces conditions il n'y a pas eu de réaction : l'hydrogène sulfuré sec n'agit pas sur l'oxyde de fer sec.

Il n'en est pas de même lorsque l'on opère en présence de l'humidité : l'hydrogène sulfuré lavé à l'eau, par conséquent saturé d'humidité, détermine la formation de sulfure; mais la transformation est loin d'être complète, parce que l'oxyde de fer se pelotonne et se recouvre d'une couche de sulfure qui le protége contre une attaque ultérieure. CH. L.

Fabrication de pierres artificielles, par M. Fr. RANSOME (1).

Le procédé de M. Ransome consiste à mélanger du sable et du silicate de sodium, à mouler le mélange ainsi préparé, puis à traiter les objets moulés par une solution de chlorure de calcium; le silicate de calcium formé, sert à souder ensemble les grains de sable.

Cette fabrication a pris dans ces dernières années une grande ex-

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 121.

tension qu'explique suffisamment la bonne qualité des matériaux qu'elle fournit.

La première opération qu'il faut faire subir au sable est la dessiccation; dans ce but, on le verse à l'extrémité supérieure d'un cylindre en tôle, incliné, et traversé par un courant d'air chaud; puis on le tamise et on le conserve à l'abri de l'humidité. Pour certains emplois, il est nécessaire de le pulvériser préalablement, ce qui est aisément réalisé au moyen de meules de fonte.

Le silicate de sodium est préparé en traitant des cailloux par une solution de soude caustique (D = 1,12) et opérant la dissolution sous pression : on obtient ainsi du silicate à 1,2. On le soutire lorsqu'il s'est convenablement éclairci, on l'évapore jusqu'à ce qu'il marque 1,7; à cet état, il forme une solution transparente, légèrement gélatineuse.

Le mélange du sable et du silicate est fait dans une sorte de moulin : les proportions ordinaires sont de 18 litres de sable, pour 1 litre de silicate; quelquefois on prend jusqu'à 24 litres pour 1 litre de silicate. On ajoute fréquemment de la craie au sable.

Lorsque la masse plastique a été moulée, ce qui aujourd'hui se fait encore à la main, mais ne tardera sans doute pas à être fait mécaniquement, on procède au *durcissement.*

Au sortir du moule, les objets se déforment très-facilement, mais après un passage de quelques minutes dans le chlorure de calcium, ils ne risquent plus rien. Pour que l'imprégnation du chlorure se fasse plus aisément, on réserve pendant le moulage un trou jusqu'au milieu de la masse, et lorsqu'on procède au passage en chlorure on bouche ce trou avec un tube correspondant à une pompe aspirante. Au premier passage en chlorure de calcium froid, doit succéder un second passage, en chlorure à 1,4 de densité, et chauffé à l'ébullition.

Les objets durcis sont ensuite dépouillés par un lavage à l'eau de toute trace de sel marin, puis séchés à l'air, ou à l'étuve pendant l'hiver.

Ces pierres artificielles sont remarquables par la netteté de leurs formes, leur résistance à la chaleur, à la gelée, à l'eau, aux influences atmosphériques, et enfin par leur prix de revient peu élevé. Elles servent notamment à faire des meules d'excellente qualité. CH. L.

Bleu solide pour l'impression simultanée avec les mordants de garance, par M. J. LIGHTFOOT (1).

On emploie en impression, sous le nom de *bleu solide*, une préparation d'indigo, réduit par l'oxyde ou le sel d'étain : ce bleu ne s'associe pas aisément au rouleau avec les couleurs garancées, parce que les passages alcalins nécessaires au fixage du bleu altèrent les mordants et qu'en outre la teinture en garance modifie toujours défavorablement la couleur bleue.

L'auteur emploie le procédé suivant : On mélange à 1 kilogramme d'indigo, transformé en pâte par une addition convenable d'eau, 1 kilogramme de sel d'étain et 8 litres de soude ou de potasse caustique à 20 — 23° AB : ce mélange est porté en une demi-heure à l'ébullition, dans une chaudière de cuivre; puis on verse le tout dans 24 litres d'eau froide dans laquelle on a dissous 4 à 800 grammes de sucre ou de mélasse (cette addition n'est pas indispensable).

On traite la dissolution ainsi préparée, par 3 litres d'acide muriatique (exempt de fer) à 21°; ou par 1 litre d'acide sulfurique à 70°, étendu préalablement de 1 litre d'eau et séparé par décantation du sulfate de plomb qu'il pourrait renfermer; ou par 6 litres d'acide acétique à 6°; ou enfin par un mélange de 250 centimètres cubes de solution de sel d'é ain à 5° AB et de 3 litres d'acide acétique. — Light foot donne la préférence à l'acide acétique.

Le précipité recueilli sur un filtre, à l'abri de l'air autant que possible, est égoutté jusqu'à ce qu'il égale 8 litres.

Pour préparer la couleur d'impression, on épaissit 8 litres de ce précipité avec 2,4 à 3,2 kilogr. de gomme en poudre. — Lorsqu'on veut faire du vert solide, on ajoute à la couleur 1,6 kilogrammes de nitrate de plomb et 1,6 kilogrammes d'acétate de plomb, les deux sels réduits préalablement en poudre.

On imprime en couleurs avec les mordants ordinaires de garance, puis, après l'étendage, on fixe dans une dissolution de silicate de soude ou de potasse à 6°, ou dans une dissolution de carbonate de potasse à 14°, renfermant 7 à 8 grammes de craie par litre, ou enfin dans un mélange de silicate et de carbonate de potassium.

Le fixage se fait dans une cuve à roulettes, chauffée à 25°, avec une vitesse de 20 mètres à la minute. On oxyde le bleu à la rivière; on teint en chrome, s'il s'agit de faire du vert solide, puis on bouse pendant

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CXCII, p. 140.

15 à 20 minutes dans un bain de bouse de vache, à 70° : on lave, on teint et on avive comme d'habitude. CH. L.

Fabrication de la nitroglycérine, par M. MOWBRAY (1).

M. Mowbray prépare des quantités importantes de nitroglycérine, jusqu'à 150 litres par jour : la pratique lui a donc indiqué des moyens de manier sans trop de risques cette matière dangereuse.

L'appareil le plus important de l'atelier de M. Mowbray est un vaste réservoir en fer à cheval, de 3 pieds de haut environ, de 50 pieds de long, et rempli d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Dans ce réservoir sont placés, à 2 pieds l'un de l'autre, des vases de grès de 4 à 5 litres, dont le col dépasse le mélange réfrigérant de 2 à 3 pouces seulement. Le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique est versé dans les vases, puis on fait couler goutte à goutte la glycérine renfermée dans un réservoir disposé à 2 pieds au-dessus des vases en grès.

Pour agiter le mélange, M. Mowbray se sert d'air froid : à cet effet, un tube de verre plonge dans chaque vase et est, au moyen d'un caoutchouc et d'un robinet, mis en communication avec de l'air comprimé, froid. Lorsque la réaction a lieu, que les vapeurs rouges se dégagent et que la température s'élève, l'ouvrier promène le tube de verre dans toute la masse du liquide, qui, traversée par le courant d'air, est promptement refroidi; on se débarrasse en même temps ainsi des vapeurs nitreuses.

42 kilogrammes de glycérine donnent 94 kilogrammes de nitroglycérine, parfaitement limpide et incolore, à 9°; au-dessous de cette température elle se congèle et ressemble alors à de la glace pilée; dans cet état elle n'est pas explosible et pourrait être transportée sans aucun danger.

L'auteur dit que la nitroglycérine, plus pure que celle que l'on fabriquait jusqu'ici, n'occasionne aucuns maux de tête aux ouvriers mineurs.

La nitroglycérine de Mowbray se dilate par la congélation, tandis que la nitroglycérine ordinaire se contracte dans les mêmes conditions; cela tient sans doute à la présence dans cette dernière et à l'absence dans la nitroglycérine de Mowbray, des vapeurs d'acide hypoazotique. CH. L.

(1) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 172.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la phosphorescence produite par le passage des courants électriques dans les gaz raréfiés, par M. MORREN (1).

L'auteur conclut ainsi :

« Les gaz simples : oxygène, hydrogène et azote, raréfiés et traversés par un courant électrique ne donnent pas la phosphorescence quand ils sont seuls.

« J'ajouterai que la phosphorescence est un phénomène complexe. Dans une prochaine communication je ferai connaître des faits qui me semblent devoir modifier la théorie exposée par M. de la Rive et montrer que pour se produire la phosphorescence exige d'abord la présence de l'oxygène et de l'azote, libres ou combinés, et ensuite celle d'un acide. »

Influence de la pression sur les réactions en vases clos, par MM. de LAIRE et GIRARD (2).

Les auteurs résument ainsi leur travail :

1° L'accroissement de la pression ne favorise pas la formation de la diphénylamine et les quantités obtenues ne sont pas proportionnelles à la durée de l'opération.

2° L'élévation de la température augmente la production de la diphénylamine.

3° L'accroissement de pression paralyse dans une certaine mesure l'influence favorable que la température exerce sur la formation de la diphénylamine.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1033.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 825.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la décomposition du sulfure de carbone par la chaleur, par M. W. STEIN (1).

L'auteur a observé que le sulfure de carbone, en passant à travers un tube rempli de morceaux de porcelaine, chauffé au rouge blanc, se décompose; qu'il y a dépôt de charbon sur la porcelaine et qu'il distille du souffre.

Si au contraire on remplit le tube avec du charbon, on ne voit pas de dépôt de soufre à l'extrémité froide du tube; mais le sulfure de carbone condensé laisse après la distillation un très-petit résidu de soufre. Le sulfure de carbone n'a subi qu'une faible décomposition, ou ce qui est plus probable, il s'est toujours régénéré. Pour que cette expérience réussisse, il faut que toute la partie chauffée du tube soit remplie de charbon. L'auteur pense que ces résultats ont quelque intérêt pour l'industrie du sulfure de carbone; ils nous montrent qu'il y a perte de sulfure de carbone, si l'appareil n'est pas toujours plein de charbon.

Note sur la décomposition des sels de sesquioxyde de fer, par M. H. DEBRAY (2).

Lorsqu'on chauffe une solution de perchlorure neutre de fer tellement étendue que sa coloration soit à peine sensible, on voit, à partir de 27°, la liqueur se colorer fortement et prendre la teinte caractéristique des chlorures basiques. Cette transformation n'est pas due au dégagement d'acide chlorhydrique, puisqu'on l'effectue en vases clos, et qu'après le refroidissement, la liqueur conserve, avec sa réaction acide primitive, la couleur que la chaleur lui a communiquée.

Les propriétés chimiques du sel de fer sont profondément modifiées: la dissolution colorée ne produit plus avec le cyanure jaune qu'un précipité bleu-verdâtre, assez pâle; et les solutions salines de sel marin, par exemple, sans action sur le chlorure ordinaire, donnent dans le chlorure modifié un précipité gélatineux de sesquioxyde de fer hydraté. Cet oxyde, immédiatement lavé, se redissout dans l'eau lorsqu'elle ne contient plus que de petites quantités de sel, mais il perd

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 316 (1869).

(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 913.

la propriété de se dissoudre quand on le laisse en digestion un jour ou deux avec son précipitant. Enfin, la solution colorée par la chaleur, dialysée, donne de l'acide chlorhydrique à peu près exempt de fer, qui traverse le filtre, et de l'oxyde de fer soluble qui reste dans le dialyseur.

Le chlorure de fer se dédouble donc vers 70° en acide chlorhydrique et en une variété d'oxyde de fer (oxyde de fer colloïdal de M. Graham).

Si l'on chauffe au bain-marie à 100° la dissolution étendue de sesquichlorure de fer, en ayant soin de remplacer le liquide qui s'évapore, on constate que l'oxyde soluble se transforme peu à peu dans la variété isomérique de sesquioxyde de Péan de Saint-Gilles.

En résumé, le premier effet de la chaleur sur les sels de fer à acide monobasique est de les dédoubler en acide et en oxyde qui ne restent séparés que si l'acide est étendu, puis de transformer l'oxyde soluble en métasesquioxyde de Péan de Saint-Gilles, différant par son état d'hydratation et par plusieurs de ses caractères, de l'oxyde colloïdal de M. Graham. Les dissolutions des sels bibasiques, comme le sulfate, ne donnent que des soussels insolubles lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Enfin, quand on opère, comme l'a fait de Senarmont, la décomposition en solution étendue aux températures de 250 à 300°, auxquelles l'oxyde colloïdal et le métasesquioxyde n'existent plus; la séparation de l'acide et de l'oxyde ayant nécessairement lieu, puisqu'il suffit d'une température de 70° pour l'effectuer, l'oxyde qui se produit avec lenteur est du sesquioxyde anhydre cristallisé.

Il n'est donc pas nécessaire, pour expliquer l'expérience de de Senarmont, de faire intervenir l'influence de la pression exercée dans le tube fermé.

Ces faits permettront d'expliquer quelques-unes des singularités présentées par les sels de sesquioxyde de fer; et notamment dans la séparation du fer et du *manganèse* et dans la préparation de l'aniline. Quand, après avoir transformé les métaux en chlorures, suroxydé la liqueur, et saturé incomplétement l'excès d'acide par le carbonate de soude, on ajoute à la liqueur bouillante un excès d'acétate de soude, le sesquioxyde de fer se précipite seul dans la liqueur acide.

Lorsqu'on prépare l'aniline par la nitrobenzine, le fer et l'acide acétique, on emploie une quantité d'acide acétique beaucoup plus petite que celle qui correspond à la quantité de sesquioxyde formé. Cela tient à ce que l'acétate de fer n'ayant que peu de stabilité à la température de la réaction, se trouve décomposé en sesquioxyde in-

soluble et en acide qui peut réagir de nouveau sur le métal. Il doit bien se former une certaine quantité d'acétate d'aniline, mais si la tension de dissociation de ce sel est sensible à la température de l'expérience, il doit arriver nécessairement qu'une petite quantité d'acide suffise pour terminer la réaction.

Sur l'azoture de bore, par M. M. DARMSTADT (1).

L'azoture de bore s'obtient facilement par la réaction de l'acide borique sur l'urée : on chauffe dans un creuset de porcelaine couvert un mélange de 1 partie d'acide borique fondu et finement pulvérisé avec 1 et demie à 2 parties d'urée, et l'on porte finalement le creuset au rouge. Il reste une masse boursouflée légère qu'on pulvérise et qu'on lave à l'eau bouillante, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour faciliter le dépôt de l'azoture de bore.

Cet azoture correspond à la formule BoAz comme celui préparé par les autres procédés.

L'auteur a constaté qu'au rouge sombre, l'azoture de bore n'est en effet pas attaqué par le chlore; mais il acquiert par-là, à un haut degré, la propriété de devenir très-lumineux lorsqu'on le porte dans une flamme. Au rouge vif, le chlore donne naissance à du chlorure de bore. Les vapeurs d'iode sont sans action, ainsi que l'hydrogène sec.

Sur le sulfate calcico-potassique, par M. H. STRUVE (2).

Ce sel que H. Rose a préparé par le mélange des deux sulfates, se forme aussi lorsqu'on traite le sulfate de calcium par la solution d'un sel de potassium, sulfate, azotate, chlorure ou iodure : le sulfate de calcium se dissout, il y a double décomposition et formation du sel double.

Si l'on introduit des cristaux de gypse dans une solution de sulfate de potassium renfermant 9,5 p. $^0/_0$ de sel anhydre, ils se transforment bientôt en masses pseudomorphiques du sel double; si la solution est plus étendue, le gypse s'y dissout simplement. Le plâtre calciné et l'anhydrite naturelle se transforment également, mais plus lentement.

Avec une solution concentrée de chlorure, bromure ou iodure de potassium, la transformation est plus lente.

Les cristaux de gypse se dissolvent d'abord assez rapidement dans

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 255. Août 1869.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 323.

une solution d'azotate de potassium, mais la solution se trouble bientôt par suite de la formation du sel double qui recouvre peu à peu les cristaux de gypse en excès.

La composition de ce sel double est $K^2SO^4.CaSO^4 + H^2O$; il ne perd qu'une partie de son eau à 100°. A une température élevée, ce sel fond et se concrète par le refroidissement en une masse cristalline.

Formation artificielle de l'anhydrite, par M. H. STRUVE (1).

L'auteur a obtenu des cristaux d'anhydrite en évaporant une solution de gypse dans l'acide sulfurique jusqu'à expulsion complète de l'acide. La densité de ces cristaux à 12° est égale à 3,028.

100 parties d'acide sulfurique de 1,82 de densité dissolvent à la température ordinaire 1,992 d'anhydrite artificielle et 1,953 d'anhydrite naturelle.

Lorsqu'on étend de son volume d'eau une solution sulfurique de sulfate de calçium, tout ce sel se précipite et il ne reste plus de chaux dans la liqueur filtrée.

Préparation du carbonate de lithine par la lépidolite, par M. MIERZINSKI (2).

On fait digérer pendant 24 heures 12kgr,5 de lépidolite avec 15 kilogrammes d'acide sulfurique, puis on chauffe le mélange dans un creuset jusqu'à expulsion de tout l'acide; en épuisant le résidu par de l'eau bouillante, la silice reste insoluble. On précipite ensuite les sulfates de fer, de manganèse et d'alumine par le carbonate d'ammoniaque, puis l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. La solution qui renferme ensuite du chlorure de lithium et du chlorure de potassium est alors évaporée à sec et le résidu épuisé par de l'alcool. L'alcool étant distillé, il reste une solution sirupeuse de chlorure de lithium qu'on précipite par le carbonate d'ammonium.

Sur les periodates et leur formation par l'action des peroxydes sur les iodures, par M. RAMMELSBERG (3).

L'iodate de potasse se décompose sous l'influence de la chaleur, sans dégager d'iode et sans former de periodate.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V p. 324.
(2) *Polytechnisches Notizblatt*, 1868, p. 218.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft in Berlin*, 1869, p. 147.

L'iodate de sodium au contraire perd de l'iode; le résidu est alcalin et pèse 62 à 64 p. $^0/_0$ de l'iodate, au lieu de 75 p. $^0/_0$; il renferme Na^4I^3O soit $6NaI + Na^2O^2$; il est soluble dans l'eau et abandonne de l'iode libre par l'action d'un acide, mais sans donner de periodate. Le composé Na^2I^2O obtenu par Harcourt par l'action de l'iode sur Na^2O^2 se comporte de même.

Les periodates normaux de potassium, de sodium et d'argent se transforment d'abord en iodates sous l'influence de la chaleur. Ceux de potassium et de sodium ne se décomposent qu'à 250-300° celui d'argent à 175°.

Le *sel de lithium* $Li^4I^2O^9$ se comporte comme le sel de baryum $Ba^2I^2O^9$; il perd de l'iode et se transforme en Li^5IO^6 soit $LiI + 2Li^2O^3$. Si l'on traite par l'iode l'oxyde $Ba^3O^4 = BaO.Ba^2O^3$, obtenu par la décomposition de l'azotate de baryum, ou bien le peroxyde de baryum, on obtient une masse jaune qui cède à l'eau de l'oxyde et de l'iodure de baryum, et il reste un résidu blanc qui renferme $Ba^5I^2O^{12}$ et qui se comporte comme le produit de la décomposition de l'iodate ou du periodate de baryum par la chaleur.

Sur la formation des periodates, par M. J. PHILIPP (1).

Le chlore est sans action sur la solution des periodates normaux; il en est de même de l'iode. Mais lorsqu'on chauffe à 160° une solution d'un periodate normal avec de l'iode, celui-ci se transforme en acide iodique et le periodate en iodate. En général, à cette température, les periodates sont des oxydants : c'est ainsi qu'ils suroxydent les combinaisons du manganèse et du bismuth.

Le chlore agit sur les periodates basiques. Ainsi lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du periodate de sodium basique, en ébullition avec de l'eau, le sel se dissout et la solution renferme du periodate normal, du chlorure et du chlorate de sodium. Cette action explique le rendement irrégulier dans la préparation du periodate basique de sodium : il faut éviter un excès de chlore ou, s'il y en a, ajouter de la soude caustique et faire bouillir pour précipiter le periodate. Le chlore agit d'une manière analogue sur le periodate de potassium basique soluble : il se sépare du periodate neutre peu soluble en même temps qu'il se forme du chlorure et du chlorate de potassium :

$$3K^4I^2O^9 + 6Cl = 6KIO^4 + KClO^3 + 5KCl.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 149.

Avec un periodate basique et de l'iode, on obtient à l'ébullition de l'iodate et de l'iodure :

$$Na^4I^2O^9 + 2I = 3NaIO^3 + NaI.$$

La réaction avec l'iode est plus profonde parce que les iodures et les periodates ne peuvent pas exister ensemble dans une solution :

$$3KIO^4 + KI = 4KIO^3.$$

Cette dernière réaction a également lieu lorsqu'on chauffe le mélange des deux sels secs, c'est ce qui explique pourquoi il ne se forme jamais de periodate dans la décomposition des iodates par la chaleur.

Sur deux combinaisons de l'ammoniaque avec le cyanure double de fer et de cobalt. par M. F. CURDA (1).

Une solution neutre d'azotate de cobalt, additionnée d'assez d'ammoniaque pour redissoudre le précipité d'abord formé, donne avec une solution de ferrocyanure de potassium un précipité d'un beau vert qui, par l'addition d'un grand excès d'ammoniaque, se transforme en une poudre cristalline rose renfermant :

$$FeCy + 2CoCy + 6AzH^3 + 9HO \quad (C = 6, \text{ etc.}).$$

Il faut recueillir le plus promptement possible ce précipité sur un filtre, le laver à l'ammoniaque et le sécher par expression dans du papier. Cette combinaison se transforme à la longue en une masse brune presque entièrement soluble dans les acides.

On obtient une autre combinaison, moins ammoniacale, d'un vert foncé,

$$FeCy + 2CoCy + 4AzH^3 + 10HO$$

en traitant par une grande quantité d'eau la combinaison rose précédente; la transformation est instantanée.

(1) *Akademie der Wissenschaften*, t. LVIII, p. 149. — *Zeitschrift für Chemie* nouv. sér., t. V, p. 369.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un polymère du bromure de cyanogène, par M. A. EGHIS (1).

Lorsqu'on chauffe à 130-140° pendant 8 à 10 heures, en tubes scellés, du bromure de cyanogène récemment obtenu par l'action du brome sur le cyanure de mercure, les cristaux limpides et incolores se transforment en une masse amorphe colorée en jaune par du brome libre et qu'il est difficile de détacher du tube. En même temps on remarque un dégagement de cyanogène libre quand on ouvre les tubes. Dans cette opération une partie du bromure de cyanogène reste inaltérée; on arrive à une transformation plus complète en chauffant du bromure de cyanogène avec de l'éther anhydre. On obtient dans ce dernier cas une poudre amorphe blanche insoluble dans la benzine et dans l'alcool absolu, à peine soluble dans l'éther anhydre. Elle renferme CAzBr ou plus probablement $(CAzBr)^3$. Ce polymère fond au-dessus de 300° et ne paraît pas se volatiliser sans décomposition; aussi n'a-t-on pu prendre sa densité de vapeur.

A l'air humide, ce polymère se transforme en acide cyanurique, qu'on peut obtenir en cristaux volumineux par l'action de l'eau à 100° en tubes scellés.

Sur l'aldéhyde méthylique, par M. A. W. HOFMANN (2).

Lorsqu'on évapore dans l'air raréfié l'aldéhyde méthylique brute obtenue par l'action d'un courant d'air sur l'alcool méthylique, en présence d'un fil de platine incandescent (3), il reste une petite quantité d'une masse blanche amorphe qui présente les caractères du *dioxyméthylène* $C^2H^4O^2$, polymère de l'aldéhyde méthylique. En effet lorsqu'on la traite par l'ammoniaque et qu'on évapore dans le vide, il reste un sirop brun qui abandonne à la longue des rhomboèdres brillants, offrant les caractères de l'*hexaméthylènamine* décrite par M. Butlerow et dont le chloroplatinate $(C^6H^{12}Az^4.HCl)^2PtCl^4$ a été analysé.

Si l'on traite le dioxyméthylène par l'hydrogène sulfuré et l'acide chlorhydrique, comme l'auteur l'a fait précédemment pour l'aldéhyde

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 159.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 152.

(3) *Bullet. de la Soc. chim.*, nouv. série, t. x, p. 251 (1868).

méthylique, il se transforme en une combinaison sulfurée bien cristallisée. Celle-ci fond à 216°, comme celle obtenue par le produit d'oxydation de l'alcool méthylique et comme les produits obtenus par M. A. Girard par l'action de l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone, et par M. Husemann en chauffant l'iodure de méthylène avec du sulfure de sodium. Tous ces composés sulfurés sont identiques.

L'auteur admet que le dioxyméthylène ne se forme que par polymérisation de l'aldéhyde méthylique CH^2O. Celle-ci, obtenue par oxydation de l'alcool méthylique, est soluble dans l'eau et dans l'alcool et possède une forte odeur d'aldéhyde, tandis que le dioxyméthylène est tout à fait insoluble dans ces liquides et ne possède qu'une odeur très-faible.

M. Butlerow a trouvé pour le dioxyméthylène, par la méthode de Gay-Lussac, une densité de vapeur égale à 29,8, la formule $C^2H^4O^2$ exigeant 30. L'auteur a repris ces déterminations par la méthode qu'il a fait connaître (1) et a obtenu les nombres 15,37, 14,94, 14,69 conduisant à la formule CH^2O qui est celle de l'aldéhyde méthylique normale et qui représente le dioxyméthylène à l'état de vapeur. De nouvelles expériences de M. Butlerow sont venues confirmer celles de l'auteur et l'ont amené de même à considérer le dioxyméthylène en vapeur comme l'aldéhyde méthylique normale.

Quant au poids moléculaire de la modification solide, on ne peut guère émettre que des hypothèses; il est probable qu'il est triple de celui de l'aldéhyde normale, ainsi que tendent à le prouver quelques essais faits avec le composé sulfuré correspondant.

L'azotate d'argent donne dans la solution alcoolique du composé sulfuré un précipité cristallin blanc qui est un mélange de deux combinaisons argentiques. Si l'on a employé un grand excès d'azotate d'argent et si l'on fait cristalliser le précipité dans une solution bouillante de ce sel, on obtient de fines aiguilles qui renferment

$$CH^2S.AgAzO^3.$$

Si, au contraire, on fait cristalliser le précipité dans de l'eau bouillante, il se sépare de belles lamelles irisées qui ont pour composition :

$$(CH^2S)^3AgAzO^3.$$

On en peut conclure que la sulfaldéhyde renferme $C^3H^6S^3$ et que les deux combinaisons argentiques renferment :

$$C^3H^6S^3.3AgAzO^3, \quad \text{et} \quad C^3H^6S^3.AgAzO^3.$$

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IX, p. (1868).

La composition du sel de platine conduit au même résultat. Si l'on ajoute du chlorure de platine à une solution alcoolique du composé sulfuré, il se dépose après 24 heures un précipité jaunâtre formé d'aiguilles microscopiques; si l'on fait bouillir, le précipité se produit immédiatement. Il renferme $2C^3H^6S^3.PtCl^4$.

Certains caractères généraux des aldéhydes font défaut dans l'aldéhyde méthylique : ainsi on n'a pu encore obtenir de combinaison avec l'ammoniaque et avec les bisulfites alcalins, ni le composé correspondant à la thialdine. Cela tient peut-être à ce que l'on a toujours affaire au composé polymérique et non à l'aldéhyde normale.

La base azotée obtenue par l'action de l'ammoniaque sur la méthylaldéhyde solide, avec élimination d'eau, reprend de l'eau au contact des acides et se scinde de nouveau en aldéhyde et ammoniaque.

La méthode à laquelle l'auteur donne la préférence pour préparer l'aldéhyde méthylique solide est celle de M. Heintz, qui consiste à décomposer l'acide glycolique obtenu par l'acide monochloracétique. Cette formation rappelle celle de l'aldéhyde ordinaire par l'acide lactique.

Sur l'oxynévrine, par M. O. LIEBREICH (1).

L'auteur a obtenu un sel $C^5H^{12}O^2AzCl$ par l'oxydation du triméthyloxéthylammonium; il se produit également par l'action de la triméthylamine sur l'acide monochloracétique. La base de ce sel se combine au chlorure de zinc en formant des cristaux microscopiques qui renferment $(C^5H^{11}O^2Az),Cl^2Zn$; la base libre doit donc renfermer $C^5H^{11}O^2Az$ et sa composition diffère par conséquent de la base oxéthylée $C^5H^{13}O^3Az$. L'analyse directe de la base libre confirme la première formule. Cette base s'obtient par une cristallisation dans l'alcool en cristaux hygroscopiques bien formés. M. Hofmann a déjà fait voir que la base éthylée correspondante renferme

$$C^8H^{17}O^2Az \text{ et non } C^8H^{19}O^3Az.$$

Action de l'acide chlorosulfurique (SO^3HCl) sur le bromure d'éthylène et de l'iodure d'éthyle, par M. E. WROBLEWSKY (2).

L'acide chlorosulfurique SO^3HCl n'agit qu'à chaud sur le bromure d'éthylène; il se dégage du brome et de l'acide bromhydrique, et l'on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 187.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 280.

obtient le même produit que par l'action de l'anhydride sulfurique (1).

Avec l'iodure d'éthyle, la réaction est très-énergique et l'on obtient, après neutralisation par la baryte, de l'*éthersulfate de baryum*.

En neutralisant par la baryte le produit de l'action de l'anhydride sur le chlorure d'éthyle bichloré $C^2H^3Cl^3$, l'auteur a obtenu un produit chloré très-instable.

Sur l'acide oxalhydroxamique, par M. H. LOSSEN (2).

L'hydroxylamine agit sur l'éther oxalique à la manière des ammoniaques composés :

$$\underset{\text{Ether oxalique.}}{C^6H^{10}O^4} + \underset{\text{Hydroxylamine.}}{2AzH^3O} = \underset{\text{Dihydroxyloxamide.}}{Az^2C^2H^4O^4} + 2C^2H^6O.$$

La dihydroxyloxamide possède les caractères d'un acide, et l'auteur la désigne sous le nom d'*acide oxalhydroxamique*. C'est probablement le premier terme connu d'une série d'*acides hydroxamiques* se formant dans les mêmes circonstances.

Lorsqu'on ajoute de l'éther oxalique à une solution alcoolique bouillante d'hydroxylamine et qu'on laisse refroidir après une minute d'ébullition, il se dépose d'abondantes lamelles minces qui constituent l'oxalhydroxamate d'hydroxylamine :

$$Az^3C^2H^7O^5 = Az^2C^2H^4O^4,AzH^3O.$$

La théorie indique 3 molécules d'hydroxylamine pour 1 molécule d'éther, mais il est préférable d'employer un excès de la première. On obtient l'acide libre en traitant ce sel par l'acide chlorhydrique étendu, puis on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il forme des cristaux peu solubles dans l'eau froide, formés de prismes microscopiques terminées par des faces pyramidales. Chauffé à 105°, l'acide oxalhydroxamique détone en s'éparpillant au loin. L'eau bouillante ne le décompose pas, mais sous l'influence de la potasse bouillante, il donne de l'oxalate. L'acide chlorhydrique chaud le dédouble à la longue en hydroxylamine et acide oxalique. L'acide azotique concentré l'attaque avec violence ; l'acide étendu agit plus tranquillement, une partie du carbone se dégage à l'état d'acide carbonique et peut-être d'oxyde de carbone, et l'autre partie, un peu plus de la moitié,

(1) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. XI, p. 148.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 314. Juin 1869.

reste dissoute à l'état d'acide oxalique. Cette réaction a été utilisée par l'auteur pour l'analyse de l'acide et de ses sels, cette analyse s'effectuant difficilement par combustion avec l'oxyde de cuivre, à cause de la facilité avec laquelle ces composés font explosion, explosion qui amène même parfois la rupture du tube à combustion. Les gaz qui se dégagent sont conduits à travers une colonne d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique, puis dans des tubes absorbants pour peser l'acide carbonique ; quant à l'acide oxalique resté en dissolution, on le précipite à l'état d'oxalate de chaux qu'on recueille et qu'on calcine.

Les oxalhydroxamates alcalins sont peu solubles dans l'eau froide; les autres sont insolubles ; ils détonent avec violence à 130° ou, au plus, à 170-180°.

Oxalhydroxamate d'hydroxylamine $Az^2C^2H^4O^4,AzH^3O$. Ce sel, obtenu comme on l'a vu plus haut, cristallise en lamelles rhomboïdales microscopiques, se décomposant lentement à 100° et brusquement à 105°. Il colore la peau en rouge, mais cette coloration disparaît par les acides minéraux.

Sel de potassium $Az^2C^2H^3O^4K$. On l'obtient en neutralisant l'acide libre par la potasse ; il cristallise dans l'eau bouillante en mamelons formés de cristaux microscopiques. Le *sel de sodium* $Az^2C^2H^3O^4Na$ cristallise en tables microscopiques. L'auteur n'a pas pu obtenir les sels dipotassique ou disodique.

Sel de baryum $Az^6C^6H^8O^{12}Ba^{2''} = Az^2C^2H^2O^4Ba'' + (Az^2C^2H^3O^4)^2Ba''$. Ce sel, préparé de différentes manières, présente toujours la même composition ; c'est une poudre formée de cristaux lenticulaires microscopiques, réunis en croix ou en rosettes.

Sel de calcium $Az^2C^2H^2O^4Ca''$. Précipité volumineux se réunissant en une poudre cristalline ; il en est de même du *sel de zinc* $Az^2C^2H^2O^4Zn''$.

Sel d'argent $Az^2C^2H^2O^4Ag^2$. Précipité blanc, détonant déjà au-dessous de 100°, mais assez faiblement.

La solution du sel potassique occasionne des précipités insolubles dans les sels de strontiane, de nickel, de cobalt, de plomb, de cuivre et de mercure.

L'étude de ces sels montre que l'acide oxalhydroxamique et bibasique ; les sels de potassium et de sodium sont des sels acides, les sels d'argent, de calcium, de zinc, sont des sels neutres, et le sel barytique est intermédiaire. L'auteur assigne à cet acide la formule :

$$C^2O^2\begin{cases}AzH,OH\\AzH,OH\end{cases}$$

qui est celle de la dihydroxyloxamide.

Indépendamment de cet acide, il paraît se former dans la même réaction un corps présentant la même composition, mais doué d'autres caractères ; il est notablement plus soluble et se forme lorsqu'on emploie un excès d'éther oxalique dans la préparation précédente.

Préparation de l'oxalate d'acétonine, par M. E. MULDER (1).

On ajoute de l'acétone à du sulfocarbamate d'ammonium; on lave avec de l'alcool fort le sulfocarbamate d'acétonine brut, puis on le dissout dans l'eau. On précipite la solution aqueuse par le sublimé corrosif et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée, évaporée a sec est reprise par de l'alcool absolu qui laisse le sel ammoniac et dissout le chlorhydrate d'acétonine. On évapore la solution à sec, on la reprend par de l'eau et on traite la liqueur filtrée par de l'oxalate d'argent en excès, puis on filtre de nouveau et l'on évapore à sec. Le résidu est épuisé par de l'alcool qui dissout l'oxalate d'acétonine. Ce sel forme une masse cristalline brillante $C^2O^2.C^9H^{20}Az^2O^2 + 2H^2O$.

Sur la créatine, par MM. MULDER et N. MOUTHAAN (2).

Les aldéhydes acétique, valérique, benzoïque n'agissent par sur la créatine à 100° comme on pourrait s'y attendre si la créatine était de la méthylglycocyamine.

L'extrait de viande de M. Liebig renferme de la créatine cristallisée, comme on peut le constater par l'examen microscopique. Pour l'en extraire, on dissout 40 grammes d'extrait dans 80 grammes d'eau (il est bon de ne pas opérer sur une plus grande quantité à la fois) : on précipite par le sous-acétate de plomb en léger excès, on filtre et on évapore au volume primitif de l'extrait. Après que la créatine s'est déposée, on la recueille et on la purifie; après plusieurs semaines il s'en dépose une nouvelle quantité.

Action des corps haloïdes sur l'éthylate de sodium, par M. R. MALY (3).

L'auteur a tenté de préparer l'éther hypochloreux par l'action du chlore sur l'éthylate de sodium, d'après l'équation :

$$C^nH^{2n+1}ONa + Cl^2 = C^nH^{2n+1}OCl + NaCl.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 340.
(2) *Zeitschrift fur Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 341.
(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 345.

La réaction a bien lieu en ce sens, mais l'éther formé se décompose en donnant du chlorure d'éthyle et de l'oxygène qui agit sur une partie de l'alcool en donnant de l'aldéhyde et de l'acide acétique ou formique.

Le brome agit comme le chlore, mais plus énergiquement. L'iode donne de l'iodoforme.

Transformation de l'aldéhyde en acétone, par M. SCHLOEMILCH (1).

Dans l'idée que l'aldéhyde se dédoublerait en eau et benzine dans les conditions qui donnent naissance au mésitylène, aux dépens de l'acétone, l'auteur a fait passer des vapeurs d'aldéhyde sur de la chaux chauffée. On obtient ainsi des produits gazeux et un liquide volatil qui est un mélange de plusieurs combinaisons, mais point de benzine. Le produit liquide est principalement formé d'acétone et d'acide acétique; il renferme en outre des acétones plus riches en carbone, l'éthylméthylacétone et la diméthylacétone.

Sur quelques dérivés du propane (hydrure de propyle), par M. C. SCHORLEMMER (2).

Le but que se proposait l'auteur était d'arriver à l'alcool propylique normal en partant d'une combinaison propylique secondaire. Il ne peut exister qu'un seul hydrure de propyle C^3H^8 et celui-ci sous l'influence du chlore doit donner, comme tous les hydrocarbures saturés, le chlorure normal. C'est en effet ce qui a lieu, que l'on emploie le chlore seul ou le chlore en présence d'iode.

Pour préparer l'hydrure de propyle, l'auteur a traité l'iodure d'isopropyle par l'hydrogène naissant produit par le zinc et l'acide chlorhydrique et a lavé le gaz par de l'acide sulfurique fumant, par un mélange d'acide sulfurique et nitrique, puis par de la potasse, pour le débarrasser autant que possible d'iodure isopropylique; le gaz recueilli sous une cloche remplie d'eau salée fut mélangé de chlore à la lumière diffuse. Les produits de substitution se rassemblèrent à la surface de la solution salée; quant aux produits les plus volatils, formés principalement de chlorure de propyle, ils furent dirigés à travers un tube en U refroidi par un mélange réfrigérant.

Les produits chlorés ainsi obtenus donnèrent à la distillation frac-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 336.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 209. Mai 1869.

tionnée une petite quantité d'un produit bouillant de 42 à 46° et ayant la composition du chlorure de propyle C^3H^7Cl. Pour s'assurer si ce produit est le chlorure propylique normal, il a été transformé en alcool. A cet effet, il a été chauffé pendant plusieurs heures à 200° avec de l'acétate de potassium et de l'acide acétique cristallisable; l'éther acétique brut ainsi obtenu a été alors saponifié par de la potasse étendue, à 120°. L'alcool obtenu, soumis à l'oxydation, ne dégage pas d'acide carbonique et fournit de l'acide propionique, dont le sel d'argent a été analysé.

Pour mettre en liberté l'alcool formé, on a ajouté au produit de la saponification une solution de carbonate de potasse : il s'est séparé ainsi une couche légère qui, décantée et desséchée, bouillait entre 80 et 90°. La distillation fractionnée de ce produit le sépare en deux portions, l'une bouillant de 92 à 96° et présentant la composition de l'alcool propylique, l'autre bouillant de 80 à 85° et paraissant être un acétal

$$C^5H^{12}O^2.$$

Le principal produit de l'action du chlore sur le propane est un liquide bouillant à 94-99° et renfermant $C^3H^6Cl^2$. Ce produit possède tous les caractères du chlorure de propylène; il fournit notamment du propylglycol par l'action de l'acétate de potasse et de l'acide acétique cristallisable, puis par saponification de l'acétate ainsi formé. Enfin le chlore donne des produits de substitution plus avancés, car les dernières portions bouillent au delà de 200°.

Ces faits donnent une méthode générale pour transformer les alcools secondaires en alcools primaires. Il est remarquable en outre de voir que le second produit de substitution du propane est le chlorure de propylène

$$CH^3 - CHCl - CH^2Cl,$$

tandis que l'éthane (hydrure d'éthyle) fournit le chlorure d'éthylidène

$$CH^3 - CHCl^2.$$

Synthèse de l'acide crotonique, par M. Th. STACEWICZ (1).

L'auteur a pu réaliser la synthèse de l'acide crotonique en faisant réagir, en tubes scellés, à 140°, de l'argent sur un mélange d'acide chloracétique et de chloracétène :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^3Cl + 2Ag = \left.\begin{matrix}C^2H^2(C^2H^3)O\\H\end{matrix}\right\}O + 2AgCl.$$

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 321.

On obtient ainsi un liquide oléagineux, d'une odeur faiblement aromatique, bouillant à 127°, soluble dans l'eau et exerçant sur la peau une action vésicante; mais cet acide crotonique est différent de celui dérivé du cyanure d'allyle et qui fond à 72° et bout à 183°,8.

Le *sel de sodium* de cet acide crotonique cristallise en prismes rectangulaires droits, hygroscopiques.

Le *sel d'argent* $C^4H^5AgO^2$ est peu soluble et cristallise en groupements denditriques.

L'auteur assigne à cet acide crotonique la formule de constitution :

$$C\begin{cases}H\\CH^2.CH^3\end{cases}\quad C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

L'auteur espère obtenir de même l'acide cinnamique par l'action de l'argent sur un mélange de chloracétène et d'acide chlorobenzoïque.

Sur l'acide monochlorocrotonique et ses sels, par M. O. FROEHLICH (1).

Lorsqu'on traite par l'eau le produit de la réaction de 2 molécules de perchlorure de phosphore sur 1 molécule d'acide éthyldiacétique, on obtient deux acides chlorés cristallisables et isomériques et un produit huileux constituant l'éther de ces acides.

L'un de ces acides fond à 94°, est très-soluble dans l'eau et ne distille que difficilement avec la vapeur d'eau; l'autre, qui jusqu'à présent a seul été étudié, fond à 59°,5, n'est que peu soluble et distille aisément avec la vapeur d'eau. Il renferme :

$$C^4H^5ClO^2 \ (C = 12;\ O = 16).$$

Traité par l'amalgame de sodium il fournit un acide liquide identique avec l'acide crotonique obtenu par Schlippe à l'aide de l'huile de croton (2) : c'est donc de l'acide monochlorocrotonique. Purifié par distillation avec la vapeur d'eau et par cristallisation dans l'eau, il se présente en prismes obliques. Il distille sans décomposition à 194°,8 (corrigé), mais se sublime déjà à une température inférieure. Fusible

(1) *Jenaische Zeitschrift*, t. v, p. 82. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 270.

(2) L'acide fusible à 94° donne par réduction un acide solide identique avec l'acide crotonique dérivé du cyanure d'allyle, fusible à 72° et bouillant à 187°,4, tandis que l'acide crotonique de Schlippe est encore un liquide à — 15° et bout à 171°,9. Il existe donc au moins deux acides crotoniques. L'acide métacrylique de M. Frankland constitue peut être un troisième isomère (A. Geuther).

à 59°,5, il ne se concrète qu'à 55°,5. Il se sublime déjà à la température ordinaire dans les flacons où on le conserve. Il se dissout à 7° dans 79 parties d'eau; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther, C'est un acide assez énergique, monobasique.

Monochlorocrotonate de potassium $C^4H^4ClO^2.K + H^2O$. Tables ou aiguilles incolores, paraissant appartenir au système rhomboïdal, très-solubles, efflorescentes dans l'air sec, mais devenant humides à l'air libre.

Sel de sodium $2(C^4H^4ClO^2.Na) + H^2O$. Cristaux nacrés blancs réunis en agrégations penniformes, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel d'ammonium. La solution de l'acide dans un excès d'ammoniaque abandonne, par son exposition sur de l'acide sulfurique, des croûtes cristallines blanches, constituant un sel acide :

$$C^4H^4ClO^2(AzH^4) + C^4H^4ClO^2.H + H^2O.$$

Sel de baryum $(C^4H^4ClO^2)^2Ba + 2H^2O$. Prismes quadrangulaires à faces terminales obliques, solubles dans l'eau.

Sel de calcium $(C^4H^4ClO^2)^2Ca + 3H^2O$. Prismes à quatre pans, généralement creux, aisément solubles, devenant rapidement opaques par suite d'une efflorescence. Ils perdent toute leur eau sur de l'acide sulfurique.

Sel de magnésium $(C^4H^4ClO^2)^2Mg + 5H^2O$. Tables incolores et transparentes, du système monoclinique, très-solubles, efflorescentes.

Sel de nickel $(C^4H^4ClO^2)^2Ni + 6H^2O$. Tables rhomboïdales vertes, assez solubles, efflorescentes.

Sel de cobalt $(C^4H^4ClO^2)^2Co + 6H^2O$. Tables roses, brillantes, solubles dans l'eau, efflorescentes par leur exposition sur l'acide sulfurique, et devenant alors violettes ou bleues.

Sel manganeux $(C^4H^4ClO^2)^2Mn + 2H^2O$. Tables rhomboïdales incolores et brillantes, très-solubles.

Sel de zinc $2[(C^4H^4ClO^2)^2Zn] + 5H^2O$. Cristaux rhomboïdaux brillants, assez solubles, non efflorescents.

Sel thalleux $2(C^4H^4ClO^2.Tl) + H^2O$. Poudre cristalline blanche ou tables rhomboïdales allongées.

Sel de plomb $(C^4H^4ClO^2)^2Pb + 4H^2O$. Aiguilles soyeuses, concentriques, peu solubles dans l'eau.

Sel cuivrique. Par l'ébullition du carbonate de cuivre avec l'acide libre et de l'eau il se forme un sel cuivrique cristallin, très-peu soluble; la liqueur filtrée bouillante donne par le refroidissement deux espèces de cristaux, des prismes rhomboïdaux bleus et des cristaux

vert foncé, combinaisons d'un prisme tétragonal et d'une pyramide. Les premiers deviennent verts lorsqu'on les sèche à 100°, les autres au contraire deviennent bleus par leur ébullition prolongée avec l'eau. Ces changements ne paraissent dus qu'à de l'eau de cristallisation. Les cristaux verts renferment :

$$2[(C^4H^4ClO^2)^2Cu] + 3H^2O.$$

Sel de mercure. Précipité cristallin blanc très-peu soluble dans l'eau bouillante.

Sel d'argent $C^4H^4ClO^2.Ag$ (1). Précipité cristallin blanc presque insoluble dans l'eau froide; sa solution aqueuse bouillante le dépose en lamelles nacrées très-altérables à la lumière. Il est anhydre.

Monochlorocrotonate d'éthyle $C^4H^4ClO^2(C^2H^5)$. Liquide incolore, d'une odeur aromatique et d'une saveur fraîche, bouillant à 161°,4 (corrigé). Densité à 15° = 1,113. Très-peu solubles dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient en éthérifiant par l'acide chlorhydrique une solution alcoolique de l'acide libre.

Éther méthylique $C^4H^4ClO^2(CH^3)$. Liquide oléagineux, bouillant à 142°,4 (corrigé). Densité à 15° = 1,142.

Sur les isomères des éthers sulfocyaniques correspondant à l'essence de moutarde, par M. A. W. HOFMANN (2).

Lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent, un sel de cuivre ou, encore mieux, du bichlorure de mercure à l'éthylsulfocarbamate d'éthylamine (obtenu par le sulfure de carbone et l'éthylamine) (3), on obtient un précipité d'éthylsulfocarbamate métallique et du chlorhydrate ou de l'azotate d'éthylamine qui reste en solution. Le précipité noircit bientôt, surtout à l'ébullition ; il se forme du sulfure métallique, de l'hydrogène sulfuré et l'huile de moutarde éthylique. Si l'on emploie dans cette préparation de l'azotate d'argent, il faut éviter d'en ajouter un excès qui, réagissant sur l'huile de moutarde éthylique, la transformerait en éther cyanique. L'éthylamine employée peut être mélangée de diéthylamine qui donne lieu également à de l'huile de moutarde éthylique, comme l'auteur s'en est assuré en employant

(1) L'auteur admet pour l'argent le poids atomique 216 et pour le thallium 408; ces métaux deviennent ainsi diatomiques; par contre il fait le magnésium, le baryum et le calcium monoatomiques. Nous n'avons pas cru devoir maintenir la notation de l'auteur qui nous paraît par trop arbitraire. Ed. W.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. I, p. 169 et 201; t. II, p. 116.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 478 (1868).

la diéthylamine pure : cette base donne, avec le sulfure de carbone, du diéthylsulfocarbamate de diéthylamine dont le dérivé métallique se décompose par l'ébullition en essence éthylique et mercaptide :

$$CS(C^2H^5)^2Az,MS = CS(C^2H^5),Az + C^2H^5,MS.$$

La triméthylamine ne donne pas l'essence éthylique. Si l'on emploie pour la préparation de cet éther l'éthylamine brute obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle, et qui renferme de l'ammoniaque et les trois éthylamines, l'ammoniaque reste dans le résidu avec les sels de triéthylamine et ceux d'éthylamine et de diéthylamine régénérés, tandis qu'une partie de ces dernières se transforment en essence éthylique.

La densité de vapeur de cette essence est égale à 42,66 (H = 1); la théorie indique 43,5.

L'*huile de moutarde méthylique* CS,CH^3Az forme une masse cristalline incolore, fusible à 34°, et, se concrétant à 26°, bouillant à 119°. Densité de vapeur trouvée = 34,82 ; densité théorique = 36,5.

Huile de moutarde amylique $CS,C^5H^{11}Az$. Bout à 183-184°. Densité de vapeur trouvée = 63,42; densité calculée = 64,5.

Huile de moutarde tolylique CS,C^7H^7Az. On l'obtient par l'action de l'anhydride phosphorique sur la ditolylsulfocarbamide, et cristallisation dans l'éther. Longues aiguilles incolores, d'une odeur d'anis, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau. Elle bout à 237°, fond à 26° et se concrète à 22°. La toluidine la transforme de nouveau en ditolylsulfocarbamide; l'ammoniaque, en tolylurée; l'aniline, en tolylphényle-sulfurée; s'obtient en très-beaux cristaux, comme la plupart des urées sulfurées composées.

Les formules suivantes expliquent l'isomérie des combinaisons précédentes avec les éthers sulfocyaniques :

$$\left.\begin{matrix} H^3C \\ S\,C \end{matrix}\right\} Az \qquad \text{et} \qquad \left.\begin{matrix} H^3C \\ Az\,C \end{matrix}\right\} S$$

Huile de moutarde méthylée. — Sulfocyanate de méthyle.

Huile de moutarde éthylique et hydrogène naissant. L'hydrogène naissant, produit par le zinc et l'acide sulfurique, agit sur la solution alcoolique de l'huile éthylique en produisant de l'hydrogène sulfuré, mais point d'acide carbonique, et de l'aldéhyde méthylique sulfurée qu'on peut distiller avec la vapeur d'eau; la liqueur acide renferme de l'éthylamine et de la méthyléthylamine qu'on peut mettre en

liberté ar l'action de la soude. Cette réaction s'explique par les équations :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ CS\end{matrix}\right\}Az + H^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H^2\end{matrix}\right\}Az + CH^2S$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ CS\end{matrix}\right\}Az + 3H^2 = \left.\begin{matrix}CH^3,C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az + H^2S.$$

Sulfocyanate d'éthyle et hydrogène. Cette réactien donne lieu à des produits tout différents, dont la formation s'explique par les équations :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C\,Az\end{matrix}\right\}S + H^2 = HAzC + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}S$$

et

$$2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C\,Az\end{matrix}\right\}S + 8H^2 = (C^2H^5)^2S + 2H^3Az + 2H^4C + H^2S$$

Il se forme en outre de la méthylamine, résultant de l'action de l'hydrogène sur l'acide cyanhydrique formé.

Essence de moutarde allylique et hydrogène. Les produits de la réaction sont de l'allylamine et de l'aldéhyde méthylique sulfurée, en même temps que du gaz des marais et de l'hydrogène sulfuré, mais point d'acide carbonique, comme l'avait annoncé M. Oeser (1).

Acide sulfocyanhydrique et hydrogène. Il se forme de l'ammoniaque et de l'aldéhyde méthylique sulfurée, ainsi que de l'acide cyanhydrique et de la méthylamine.

Action de l'eau et de l'acide chlorhydrique.—L'*essence de moutarde éthylique*, chauffée pendant 8 à 10 heures à 200° avec de l'eau, ou pendant 1 heure à 100° avec de l'acide chlorhydrique, se dédouble en produisant de l'éthylamine et de l'oxysulfure de carbone ou ses produits de décomposition par l'eau, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Le *sulfocyanate d'éthyle* se décompose beaucoup plus difficilement, en donnant du sulfure d'éthyle, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

L'*essence allylique* donne, à une haute température, de l'allylamine, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Il se forme en outre une base huileuse donnant un chloroplatinate non cristallisé.

Action de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique étendu agit comme l'eau sur l'essence éthylée; l'acide concentré produit un vif dégagement de gaz, qui est de l'oxysulfure de carbone ; en même temps il se forme de l'éthylamine :

$$CS,AzC^2H^5 + H^2O = C^2H^5,AzH^2 + CSO.$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 372 (1865).

Le *sulfocyanate d'éthyle* se décompose comme l'ont indiqué MM. Schmitt et Glutz (1). L'*essence allylique* se décompose très-nettement en amine allylique et oxysulfure de carbone, et cette réaction peut être utilisée pour préparer l'allylamine. Les *essences phénylée* et *tolylée* donnent, au lieu des amines correspondantes, les acides amido-sulfuriques $\mathrm{C^6H^4}$ et $\mathrm{C^7H^6,AzH^2,SO^2,OH}$, en même temps que CSO.

Le phénylsulfocarbamide et les combinaisons analogues éprouvent la même décomposition.

Action de l'acide azotique. L'*essence éthylée* fournit de l'éthylamine, de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique; ses homologues, et l'essence allylée se décomposent de même. Le *sulfocyanate d'éthyle*, d'après Muspratt, fournit l'acide $\mathrm{C^2H^5,SO^2,HO}$.

Le sodium dédouble nettement le sulfocyanate d'éthyle en cyanogène et bisulfure d'éthyle :

$$2(\mathrm{CAz,SC^2H^5}) + \mathrm{Na^2} = 2\mathrm{NaCAz} + (\mathrm{C^2H^5})^2\mathrm{S^2}.$$

Essence de moutarde benzylée $\mathrm{CS,Az(C^7H^7)}$. La benzylamine se dissout dans le sulfure de carbone avec élévation de température, et il se forme un composé cristallin, incolore, qui, additionné d'alcool et de bichlorure de mercure, donne à la distillation un liquide d'une odeur pénétrante qui se sépare par l'addition d'eau en gouttes limpides et pesantes. C'est l'essence de moutarde benzylée, isomérique avec l'essence tolylée et bouillant à 243°. Son odeur est celle du cresson de fontaine.

La ménaphtylamine donne, dans les mêmes conditions, une essence correspondante.

Action de l'alcool sur l'essence éthylée. Lorsqu'on fait digérer pendant quelque temps à 110° l'essence éthylée avec de l'alcool absolu, il y a combinaison, sans dégagement de gaz; l'odeur de l'essence disparaît, et, par l'addition d'eau, il se précipite une huile d'une odeur désagréable qui se purifie par un simple lavage à l'eau. Cette combinaison, qui bout entre 204 et 208°, renferme $\mathrm{CS(C^2H^5)AzH,OC^2H^5}$.

Sous l'influence des acides ou des alcalis, l'eau décompose ce corps en alcool, acide carbonique, hydrogène sulfuré et éthylamine. Avec l'acide sulfurique concentré, il donne l'oxysulfure COS.

Action du mercaptan éthylique sur le cyanate d'éthyle. Ces corps se combinent à 120° et donnent un composé qui ne diffère du précédent que par la position relative de l'oxygène et du soufre. Le composé

$$\mathrm{CO(C^2H^5)AzH,SC^2H^5}$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 47 (1869).

est plus dense que l'eau et bout à 204-208°. Il se dédouble sous l'influence des acides en mercaptan, éthylamine et acide carbonique.

Action du mercaptan sur l'essence éthylée. Ces deux corps se combinent à 120° en donnant un composé plus dense que l'eau, ne possédant plus l'odeur de ses composants et représentant, sans aucun doute, l'uréthane sulfurée

$$CS, C^2H^5, HAz, S\,C^2H^5.$$

Action de l'alcool sur l'essence de moutarde allylée. Lorsqu'on expose pendant quelques heures à 100° une solution alcoolique d'essence de moutarde, l'eau en précipite une huile dense, bouillant à 210-215°, comme le produit obtenu par M. Will en faisant agir la potasse alcoolique sur l'essence de moutarde. Il renferme $CS, C^3H^5, HAz, O\,C^2H^5$ et non $C^{14}H^{26}Az^3S^2O^2$, comme le produit de M. Will.

Action de l'alcool sur l'essence phénylée. A 110-115°, il y a combinaison, et l'addition d'eau sépare de la solution une masse cristalline qui, lavée à l'eau et cristallisée dans l'alcool, fond à 65° et renferme

$$CS, C^6H^5, HAz, O\,C^2H^5.$$

C'est l'uréthane phénylique oxysulfurée. Ce produit se décompose en grande partie en ses éléments par la distillation. Distillé en présence d'anhydride phosphorique, il donne de l'essence phénylée, mélangée de cyanate de phényle. Le même composé se forme directement par l'action de l'alcool sur la diphénylsulfocarbamide qui sert à la préparation de l'essence de moutarde phénylée.

Action du mercaptan sur l'essence phénylée. Cette réaction donne l'uréthane phénylique sulfurée $CS, C^6H^5, HAz, S\,C^2H^5$. C'est une combinaison bien cristallisée, fusible à 56°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sur quelques dérivés du chlorure trichlorométhylsulfureux, par M. O. LOEW (1).

L'auteur a soumis le chlorure trichlorométhylsulfureux en solution alcoolique à l'action de l'hydrogène sulfuré. En neutralisant, après la réaction, avec du carbonate de soude sec, filtrant et évaporant, on obtient des cristaux d'un sel de soude de la formule CCl^3SO^2Na. Pour isoler l'acide de ce sel, on le décompose par de l'acide chlorhydrique étendu et on épuise la solution par de l'éther. Par la distillation de l'éther on obtient l'acide sous forme de cristaux blancs,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 82.

Cet acide se décompose peu à peu surtout à chaud, en dégageant de l'acide chlorhydrique. C'est l'acide trichorométhylsulfureux. Sa formation s'explique d'après l'équation

$$CCl^3.SO^2Cl + H^2S = CCl^3SOOH + HCl + S.$$

Le chlore, le brome et l'acide nitrique réagissent avec beaucoup d'énergie sur l'acide libre ou sur ses sels.

Les équations suivantes expriment ces réactions :

$$\underset{\text{Ac. trichlorométhylsulfureux.}}{CCl^3SOOH} + Br^2 = \underset{\text{Bromure trichlorométhylsulfureux.}}{CCl^3SO^2Br} + HBr$$

$$\underset{\text{Ac. trichlorométhylsulfureux,}}{CCl^3SOOH} + AzHO^3 = \underset{\text{Nitrite trichlorométhylsulfureux.}}{CCl^3SO^2(AzO^2)} + H^2O$$

La réaction de l'acide nitrique est très-violente. Il se sépare d'abord une huile bleue qui se transforme peu à peu en cristaux blancs, en dégagnant de l'acide azoteux. Il y a toujours formation d'acide sulfurique. Ce dérivé nitré est soluble dans l'alcool; l'eau le précipite de cette solution; il ne fond pas à 100°, mais se volatilise facilement avec la vapeur d'eau; il possède une odeur très-suffoquante et sa vapeur irrite fortement les yeux. L'ammoniaque le transforme lentement, la potasse alcoolique rapidement, en sulfite de potassium. Par la réduction au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique il fournit de l'ammoniaque et du mercaptan méthylique.

L'ammoniaque transforme aussi le chlorure trichlorométhysulfureux en acide trichlorométhylsulfureux. Le chlorure se dissout lentement avec dégagement d'azote et élévation de température.

Par l'évaporation du liquide, on obtient des cristaux de trichlorométhylsulfite d'ammonium, ses formés d'après l'équation :

$$3[CCl^3SO^2Cl] + 8AzH^3 = 3[CCl^3SOOAzH^4] + 2Az + 3AzH^4Cl.$$

Sur une série de combinaisons des aldéhydes avec les amides, par M. A. STRECKER (1).

Les aldéhydes peuvent s'unir avec les amides neutres aussi bien qu'avec les amides basiques, avec élimination d'eau. Ainsi, lorsqu'on chauffe de l'essence d'amandes amères avec de l'acétamide, de la butyramide, de la benzamide, etc., on obtient des combinaisons cristallisées, soit dans l'eau, soit dans l'alcool.

Si l'on représente les aldéhydes par la formule générale X.COH et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 650.

par $Y.AzH^2$, la formule générale des amides, on aura pour les nouvelles combinaisons :

$$X.COH + 2Y.AzH^2 - H^2O = X.CH\begin{cases}AzH.Y\\AzH.Y\end{cases};$$

mais on n'a pas encore obtenu les combinaisons.

$$2X.COH + 2Y.AzH^2 - 2H^2O = 2(X.CH)\begin{cases}AzY\\AzY.\end{cases}$$

Les combinaisons de cet ordre, étudiées sous les yeux de l'auteur, sont celles de l'aldéhyde benzoïque avec l'acétamide, la benzamide et la butyramide; de l'aldéhyde anisique avec l'acétamide et la benzamide; de l'aldéhyde salicylique avec quelques amides. Ces dernières combinaisons, renfermant encore de l'hydroxyle, puisque l'aldéhyde salicylique est

$$\begin{matrix}C^6H^4.OH\\ |\\ CO.H\end{matrix} \quad (X - C^6H^4.OH),$$

ont encore des propriétés acides.

Action de l'éther chloracétique sur l'éther sodacétique, par M. NŒLDECKE (1).

L'éther chloracétique agit énergiquement sur l'éther sodacétique (produit de l'action du sodium sur l'éther acétique); on a achevé la réaction en chauffant pendant pendant quelques heures au bain-marie, puis on a ajouté assez d'eau pour dissoudre tout le chlorure de sodium. La couche éthérée a été décantée et traitée par de la soude bouillante. La solution alcaline, neutralisée par l'acide carbonique, ayant été évaporée à sec, le résidu a été repris par de l'alcool absolu qui fournit par l'évaporation le sel de sodium d'un nouvel acide qu'on peut mettre en liberté en saturant d'acide chlorhydrique, évaporant à sec et reprenant par l'éther qui dissout l'acide. On purifie celui-ci en le transformant en un sel de zinc qui cristallise très-bien lorqu'on ajoute de l'éther à sa solution alcoolique. Ce sel de zinc forme des lamelles nacrées qui renferment $C^{10}H^{14}ZnO^6$ et qui fournissent l'acide pur, en solution aqueuse, lorsqu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Le sel de plomb n'est pas cristallisable. Le sel de calcium $(C^5H^7O^3)^2Ca$ cristallise en lames nacrées; le sel d'argent $C^5H^7O^3.Ag$ est peu soluble dans l'eau froide.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, 681.

Ce nouvel acide résulte sans doute de l'action de la soude sur l'éther formé par la réaction :

$$\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CHNa\\CO.O.C^2H^5\end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l}CH^2Cl\\CO.O.C^2H^5\end{array}\right. = NaCl + \left\{\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CH.CH^2.CO.O.C^2H^5\\CO.O.C^2H^5.\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CH.CH^2.CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{array}\right. + 3NaHO = \left\{\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CH^2.CH^2.CO.ONa\end{array}\right. + CO(ONa)^2 + 2C^2H^5.OH.$$

Il représente l'*acide acétylopropionique*. L'acide azotique le transforme facilement en *acide succinique* ordinaire. Ce dernier se retrouve aussi dans le produit brut de la première réaction et reste à l'état de sel de sodium dans le résidu épuisé par l'alcool; il s'est formé sans doute en vertu de l'équation :

$$\underset{\text{Éther sodacétique.}}{\left\{\begin{array}{l}CH^2Na\\CO.OC^2H^5\end{array}\right.} + \underset{\text{Éther chloracétique.}}{\left\{\begin{array}{l}CO.OC^2H^5\\CH^2Cl\end{array}\right.} = \underset{\text{Succinate d'éthyle.}}{\begin{array}{l}CO.OC^2H^5\\(CH^2)^2\\CO.OC^2H^5\end{array}} + NaCl.$$

Sur l'action de l'alcoolate de sodium sur quelques éthers, par M. A. GEUTHER (1).

Ether acétique et éthylate de sodium. L'auteur a essayé de préparer la combinaison d'éther acétique et d'alcoolate de sodium prévue par M. Beilstein (2). En mélangeant de l'éther acétique avec de l'alcoolate de sodium contenant un peu d'alcool en excès, il se forme un précipité blanc, en quantité assez faible.

Par la distillation de ce mélange au bain-marie la presque totalité de l'éther acétique a été retrouvée, et il ne restait dans le résidu que la combinaison d'alcoolate de sodium et d'alcool $C^2H^5NaO.2C^2H^6O$ (3), et un peu d'acétate de sodium. — En chauffant le mélange d'éther acétique et d'alcool sodé en vase clos à 130°, il s'était formé un sel insoluble qui a été séparé du liquide. Le sel insoluble était, d'après l'analyse, de l'acétate de sodium, tandis que la solution fournissait des cristaux d'éthyldiacétate de sodium. L'acide libre, obtenu en décom-

(1) *Zeitschrift für Chemie,* nouv. sér., t. IV, p. 652 (1868).
(2) *Bulletin de la Société chimique* du 8 fév. 1859.
(3) *Bulletin de la Société chimique,* nouv. sér., t. VI, p. 60.

posant le sel de soude par l'acide acétique et épuisant la solution avec l'éther, constitue un liquide bouillant à 180°. L'équation suivante exprime sa formation

$$C^2H^5.O.Na + 2(C^2H^3O.O.C^2H^5) = \underset{\text{Ethyldiacétate de sodium.}}{C^6H^9NaO^3} + 2C^2H^6O.$$

A côté de cet acide il s'était formé une petite quantité d'acide déhydracétique.

Ethylate de sodium et éther formique. L'éthylate de sodium cristallisé $C^2H^5ONa + 2C^2H^6O$ a été dissous dans l'éther formique, 1 moléc. pour 2 d'éther formique. La solution se colorait en brun et laissait déposer une quantité assez grande de formiate de sodium, en même temps qu'il se dégageait de l'oxyde de carbone.

A la fin, on a chauffé dans un bain-marie; lorsque le dégagement gazeux a cessé on a distillé. Le liquide qui a passé à la distillation était de l'alcool pur tandis que le résidu était de l'éthylate de sodium mélangé de formiate. On a séparé les deux sels au moyen d'éther, qui dissout l'éthylate. Toute la quantité d'éthylate de sodium employée a été régénérée. — L'alcool sodé décompose donc l'éther formique d'après l'équation

$$CHO.O.C^2H^5 = CO + C^2H^6O.$$

Pour expliquer la réaction, l'auteur admet que le premier produit formé est, pour l'éther formique, de l'éthyldiformiate de sodium $C^4H^5NaO^3$ qui se décompose à son tour en éthylate de soude et oxyde de carbone

$$C^2H^5.O.Na + 2(CHO.O.C^2H^5) = C^4H^5NaO^3 + 2C^2H^6O$$

et $$C^4H^5NaO^3 = C^2H^5.O.Na + (CO)^2.$$

On n'a pas observé la formation d'éther.

Ethylate de sodium et éther oxalique. L'éther oxalique se décompose sous l'influence de l'éthylate de sodium en oxyde de carbone et éther carbonique

$$(C^2H^5)^2.O^2.C^2O^2 = CO + (C^2H^5)^2.O^2.CO.$$

En même temps, il se forme de l'éthylcarbonate de sodium, de l'éther et trois acides en petite quantité ; l'un $C^7H^6O^3$ soluble dans l'éther, les deux autres insolubles.

De ces deux derniers, l'un $C^{12}H^{14}O^6$ est insoluble dans l'eau.

Ethylate de sodium et éther carbonique. Ces deux substances ne réagissent qu'à 120°. Il y a formation d'éther et d'éthylcarbonate de sodium :

$$(C^2H^5)^2.O^2.CO + C^2H^5.O.Na = (C^2H^5)^2.O + C^2H^5Na.O^2.CO.$$

Éthylate de sodium et éther benzoïque. A la température ordinaire, l'alcool sodé ne se dissout pas dans l'éther benzoïque et même à 120° il n'y a pas de réaction. En chauffant à 160, on obtient principalement du benzoate de sodium et de l'éther.

A côté de ces produits, l'auteur a trouvé un liquide incolore $C^7H^{10}O$ et une matière solide jaune $C^{14}H^{16}O$.

Sur la substitution de l'hydrogène de l'éther acétique par les radicaux acides, par M. E. LIPPMANN (1).

L'auteur a fait réagir le chlorure d'acétyte sur l'éther sodacétique de MM. Frankland et Duppa, c'est-à-dire sur le produit de l'action du sodium sur l'éther acétique. Il a repris le produit de la réaction par l'éther et a chassé celui-ci au bain-marie. Il a obtenu ainsi un liquide qui, soumis à la distillation fractionnée, lui a fourni de l'acide éthyldiacétique $C^6H^{10}O^3$ formé d'après l'équation :

$$\begin{matrix} CH^2Na \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COCl \end{matrix} = ClNa + \begin{matrix} COCH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$$

La nature de l'acide *éthyldiacétique* qu'il faudrait plutôt appeler *éther acétone-carbonique* a été méconnue par M. Geuther. On n'a pas affaire, d'après l'auteur, à un acide, mais à un éther. Les sels de ce prétendu acide sont tous très-instables. L'éther acétone-carbonique possède toutes les propriétés de l'acide éthyldiacétiqne de M. Geuther. Il se combine à 2 atomes de brome sans dégager d'acide bromhydrique. Le composé résultant constitue un liquide plus lourd que l'eau, dont la vapeur attaque fortement les yeux. Il commence à se décomposer à 100°.

Sur les éthers dans lesquels l'hydrogène est remplacé par des métaux, par M. E. LIPPMANN (2).

Le sodium transforme l'éther acétone-carbonique avec dégagement d'hydrogène en un dérivé sodique. En dissolvant celui-ci dans l'éther acétique et en ajoutant à la liqueur une solution de chlorure de mercure dans l'éther acétique (il est très-soluble dans ce dissolvant), on obtient un précipité blanc qui est un mélange de chlorure de

(1) *Zeitschrift für Chemie,* nouv. sér., t. v, p. 28.
(2) *Zeitschrift für Chemie,* nouv. sér., t. v, p. 29.

sodium et d'une combinaison mercurique. Cette dernière est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; on la purifie en la traitant successivement par tous ces dissolvants. On obtient ainsi une poudre blanche non cristallisée, de la formule :

$$\begin{array}{l} CO.CH.Hg \\ CH^2 \\ CO.O.C^2H^5 \end{array}$$

Ce composé est très-stable; il reste intact par l'ébullition avec les acides étendus.

Délayé dans l'éther et traité par un courant d'hydrogène sulfuré, il se transforme en éther acétoncarbonique avec formation de sulfure de mercure.

Ce composé mercurique se combine directement au brome sans dégagement d'acide bromhydrique ou séparation de bromure de mercure. Le produit d'addition $C^6H^8HgO^3,Br^2$ constitue un liquide jaunâtre très-lourd, d'une odeur piquante.

Action du sublimé corrosif sur le biiodure d'éthylène, par M. E. J. MAUMENÉ (1).

Si l'on fait un mélange intime de 1 équivalent de biiodure d'éthylène et de 3 équivalents de sublimé corrosif et qu'on abandonne ce mélange à lui-même, pendant quelques jours, la masse, d'abord parfaitement sèche, se montre imbibée d'une huile rouge très-dense, qui est le chloroiodure C^4H^4ClI de M. Maxwell Simpson :

$$3HgCl + C^4H^4I^2 = C^4H^4ClI + (HgCl)^2,HgI.$$

Il ne se forme que des traces de liqueur des Hollandais.

Si on expose à la température de l'eau bouillante un mélange de $16HgCl$ et de $3C^4H^4I^2$, on obtient de la liqueur des Hollandais en grande quantité :

$$16HgCl + 3C^4H^4I^2 = 3C^4H^4Cl^2 + 3[(HgCl)^2HgI] + 2(HgCl,HgI).$$

Action du chlorosulfure de phosphore sur les alcools, par M. CHEVRIER (2).

L'action est très-vive avec l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, elle l'est beaucoup moins avec l'alcool amylique. Dans tous les cas, il

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 727.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 924.

se forme un acide copulé, le chlorure du radical alcoolique, et il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Alcool ordinaire. Voici la réaction principale :

$$PSCl^3 + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \left.\begin{matrix}(PS)'''\\C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + 2C^2H^5Cl + HCl.$$

En outre, il se dépose un peu de soufre et il se forme une quantité correspondante d'acide éthylphosphorique.

L'acide éthysulfoxyphosphorique est huileux, plus lourd que l'eau, décomposable à la distillation.

Alcool sodé. On obtient l'éther découvert par M. Cloëz.

La réaction se formule ainsi :

$$PSCl^3 + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\Big\}O\right) = 3NaCl + \left.\begin{matrix}(PS)'''\\3(C^2H^5)\end{matrix}\right\}O^3.$$

Cet éther est huileux, incolore, insoluble dans l'eau, doué de l'odeur repoussante de l'acide. Il ne peut être distillé que dans un courant de vapeur.

Alcool amylique. L'attaque est lente à la température ordinaire, elle est facilitée par l'agitation et par la température de 100°. On sépare le chlorure d'amyle et l'acide amylsulfoxyphosphorique en chauffant le mélange à 105°. Le résidu est repris par l'alcool pour isoler du soufre et le liquide filtré est chauffé à 100°. On obtient un liquide huileux, insoluble dans l'eau, plus léger qu'elle, et soluble dans l'alcool. Il distille seulement dans un courant de vapeur d'eau.

Les amylsulfoxyphosphates alcalins et celui de baryte sont très-solubles dans l'eau et gras au toucher.

$$\text{Sel de soude}\quad \left.\begin{matrix}(PS)'''\\C^5H^{11}\\Na^2\end{matrix}\right\}O^3.$$

$$\text{Sel de baryte}\quad \left.\begin{matrix}(PS)'''\\C^5H^{11}\\Ba^2\end{matrix}\right\}O^3 + Aq.$$

Amylate de sodium. L'action du chlorosulfure sur l'amylate est très-énergique. Le produit de la réaction, traitée par l'eau, fournit l'éther amylsulfoxyphosphorique. C'est un liquide incolore, assez mobile, qui devient verdâtre avec le temps. Sa densité à 12° est 0,849; il distille sans décomposition dans un courant de vapeur d'eau.

Sur l'éther diéthylique d'un acide dilactique, par M. von der BRUEGGEN (1).

L'auteur a cherché à obtenir l'éther dilactique par l'action de l'éthyllactate de sodium sur l'éther chloropropionique

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} = \begin{array}{lcl} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ CH-O- & & CH \\ | & & | \\ CO.OC^2H^5 & & CO.OC^2H^5 \end{array} + NaCl.$$

Le meilleur procédé pour obtenir l'éther lactique consiste à traiter l'acide lactique anhydre par 2 à 3 fois son volume d'alcool, à 150 ou 160°; par la distillation, il ne reste alors que très-peu de produit au-dessus de 160°.

Lorsqu'on chauffe pendant 24 heures du lactate éthylsodique avec de l'éther chloropropionique, à 110-120°, il se forme du chlorure de sodium et un liquide brun, épais, insoluble dans l'eau, qui desséché sur de le vide sulfurique puis chauffé à 110° pour chasser l'excès d'éther chloropropionique, distille à 190° dans le vide; à 200°, il se décompose en laissant un fort résidu charbonneux. Ce produit, distillé dans le vide, forme une huile presqu'incolore, d'une odeur éthérée, sa composition est celle d'un dilactate diéthylique $C^{10}H^{18}O^5$, mais ses réactions ne permettent pas de lui assigner cette constitution.

La soude aqueuse concentrée agit à peine sur cet éther, même à l'ébullition; mais la soude alcoolique le décompose peu à peu complétement en lactate et éthyle-lactate sans qu'il paraisse se former un dilactate.

Lorsqu'on le chauffe pendant 24 heures avec un grand excès de solution éthéroalcoolique d'ammoniaque, qu'on distille au bain-marie pour chasser l'éther et l'ammoniaque en excès, on obtient une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, qu'on ne peut pas distiller, d'une odeur d'aldéhyde-ammoniaque et qui, après une longe exposition dans le vide sec renferme $C^8H^{15}AzO^4$ qui représente la composition de l'éther dilactamique; mais il ne se transforme pas en dilactyle-diamide par une action prolongée de l'ammoniaque et il ne s'altère pas sous l'influence prolongée d'une température de 160°. Il ne se transforme pas d'avantage en dilactate potassique par l'action de la potasse, mais il donne de l'acide lactique et de l'acide éthyle-lactique.

Il faut donc considérer l'éther $C^{10}H^{18}O^5$, obtenu par l'auteur, comme

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 224. Novembre 1868.

isomérique avec le dilactate diéthylique, et il n'est pas possible jusqu'à présent de tirer une conclusion sur sa constitution.

L'auteur a en outre constaté qu'en dissolvant dans l'éther lactique, à 100°, autant de sodium que possible, et chauffant l'éther lactique sodique à 150°, il ne se transforme pas en son isomère l'éthyle-lactate de sodium ; par son ébullition avec l'eau, il ne se forme que l'acide lactique sans trace d'acide éthyle-lactique.

Sur la distillation des acides glycolique et lactique, par M. A. KRIUPSKY (1).

L'auteur a essayé de préparer l'anhydride de l'acide glycolique, la glycolide. L'acide glycolique avait été préparé de deux manières, au moyen d'acide monochloracétique et d'après la méthode de M. Schutze, par la réduction de l'acide oxalique. L'acide glycolique sirupeux a été chauffé dans une cornue, d'abord pendant plusieurs heures de 100 à 120°, ensuite à 160°, et enfin pendant plusieurs jours de 200 à 220°. Dans le récipient, on a trouvé de l'acide glycolique et une substance blanche solide ; dans le col de la cornue, le même corps, et dans la cornue même, un résidu charbonneux. La substance blanche a été traitée par l'eau bouillante et par l'alcool ; elle était insoluble dans ces deux liquides et possédait toutes les propriétés du dioxyméthylène de M. Butlerow. M. Heintz (2) avait déjà obtenu du dioxyméthylène par la distillation sèche des sels de l'acide glycolique.

D'après les indications de M. Engelhardt (3), la lactide ne se forme qu'en chauffant l'acide lactique à 250°. Mais l'auteur a trouvé qu'il suffit d'une température de 180° pour que la transformation de l'acide lactique commence et que la température la plus convenable est celle de 210 à 215°. L'auteur a purifié la lactide brute par une cristallisation dans l'alcool ; il indique encore, contrairement aux faits observés par M. Engelhardt, qu'on peut retirer encore une assez grande quantité de lactide, sous forme de très-beaux cristaux, par l'évaporation de l'eau-mère à la température ordinaire, dans un courant d'air.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 177 (1869).

(2) *Bullet. de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 315 (1867).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 245.

Action de l'acide hypochloreux sur le butylène, par M. Ad. LIEBEN (1).

L'auteur, dans le but de déterminer la constitution du butylène dérivé de l'iodure d'éthyle éthylé, a combiné cet hydrocarbure à l'acide hypochloreux, d'après la méthode ordinaire. Le gaz est absorbé lentement, mais d'une manière complète, et l'on obtient la chlorhydrine du butylène. Pour isoler celle-ci, on traite le produit brut par l'acide sulfureux, pour détruire l'excès d'acide hypochloreux, puis l'on distille: il passe une huile insoluble et un liquide aqueux qui est une solution de chlorhydrine. On peut aussi précipiter par le carbonate de potasse le mercure qui se trouve en dissolution, saturer la liqueur filtrée avec de l'azotate de soude et l'agiter avec de l'éther pour enlever la chlorhydrine. S'il restait un peu de chlorure mercurique, on l'enlèverait à la solution éthérée en l'agitant avec une solution de sel ammoniac. La liqueur éthérée laisse par l'évaporation un résidu formé de l'huile insoluble déjà mentionnée et de chlorhydrine.

La chlorhydrine du butylène est soluble dans un excès d'eau ; l'auteur a traité cette solution par l'amalgame de sodium pour transformer la chlorhydrine en alcool. Cet alcool est identique avec l'alcool butylique secondaire, *éthylméthylcarbinol*, qui prend aussi naissance lorsqu'on traite le même butylène par l'acide iodhydrique et qu'on saponifie l'iodure formé ; cet alcool fournit en effet de l'acide acétique par oxydation.

Il ne serait pas impossible, suivant l'auteur, que l'action do l'hydrogène naissant soit différente si l'on maintient toujours la liqueur acide: on peut supposer alors qu'il se forme d'abord de l'oxyde de butylène et celui-ci, en fixant ensuite H^2 fournisse de l'alcool butylique primaire.

Indépendamment de l'alcool butylique secondaire qui prend naissance dans la réduction précédente, il se produit un autre alcool beaucoup moins volatil, peut-être un alcool polybutylénique.

Quant au composé oléagineux qui se forme en même temps que la chlorhydrine, par l'action de l'acide hypochloreux sur le butylène, il est formé de chlorure de butylène et d'un composé constituant peut-être du *chlorure de dibutylène chloré* :

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^8Cl \\ C^4H^7Cl.Cl; \end{array}\right.$$

mais l'auteur ne regarde pas ce dernier fait comme démontré.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 121. Juillet 1869.

Sur la transformation de l'acide éthyldiacétique en acide éthylacétique, par M. A. GEUTHER (1).

L'éther éthyldiacétique se transforme en éther éthylacétique quand on le chauffe à 120° avec de l'éthylate de sodium et de l'éther acétique. L'éthylate de sodium a été préparé dans le tube même et privé d'alcool en excès en le maintenant à 140° dans un courant d'hydrogène sec. La réaction terminée (il n'y avait pas de pression dans le tube), on ajoutait de l'acide acétique étendu et on distillait la couche éthérée qui s'était formée. La partie du liquide bouillant de 119 à 120° a été saponifiée par la baryte et on a obtenu un sel de baryte cristallisé qui était de l'éthylacétate de baryte $(C^4H^7O^2)^2Ba$.

Le liquide qui passait à la distillation à 119° était donc de l'éther éthylacétique.

La portion qui distillait de 150 à 160° a été également saponifiée par la baryte et on a obtenu un sel de baryte amorphe, formé principalement d'éthylacétate de baryte.

Parmi les produits de la réaction, on n'a pas trouvé d'éther diéthyldiacétique, car cet éther bout à 210°, et tout passait à la distillation avant 195°. Par le fractionnement, on séparait ce premier produit en deux; l'un était de l'acide éthyldiacétique bouillant entre 175 et 180° et l'autre de l'acide déhydracétique, solide et bouillant à une température beaucoup plus élevée.

Sur l'acide β-oxybutyrique, par M. J. WISLICENUS (2).

L'acide éthyldiacétique de M. Geuther, traité par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau, donne très-facilement de l'alcool, de la soude et le sel de sodium d'un nouvel acide oxybutyrique.

$$\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CO\\CH^2\\CO.O.C^2H^5\end{array}\right. + 2H^2O + Na^2 = \left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH.OH\\CH^2\\CO.O.Na\end{array}\right. + NaHO + C^2H^5.OH.$$

Ce sel de sodium se dépose en croûtes cristallines par le refroidissement de sa solution alcoolique obtenue en traitant le produit de la réaction par l'alcool absolu bouillant, après l'avoir saturé d'acide carbonique, évaporé et séché à 110-120°. On l'obtient pur par plusieurs

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 27.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 680.

cristallisations; il renferme $C^4H^7NaO^3$. L'acide libre $C^4H^8O^3$ s'obtient en saturant exactement le sel de sodium par l'acide sulfurique, agitant avec de l'éther et évaporant la solution éthérée; il ne cristallise pas.

Le sel d'argent $C^4H^7AgO^3$ forme des cristaux très-déliés solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium* cristallise lentement de la solution sirupeuse; le *sel de zinc* est cristallisable; le sel de cuivre est vert et ne cristallise que difficilement.

Cet acide diffère donc beaucoup de l'acide lactobutyrique de M. Wurtz et de celui obtenu par l'acide bromobutyrique.

Synthèse de l'acide adipique, par M. J. WISLICENUS (1).

L'auteur a obtenu cet acide par l'action d'un excès d'argent très-divisé, d'abord à 120° puis à 150°, sur l'acide β iodo-propionique de M. Beilstein

$$2C^3H^5IO^2 + Ag^2 = C^6H^{10}O^4 + 2AgI.$$

En évaporant à cristallisation la solution aqueuse du résidu, on obtient des cristaux incolores, fusibles à 149°, se sublimant déjà à cette température, et identiques avec l'acide adipique de M. Arppe et avec celui obtenu par oxydation des corps gras.

La comparaison des sels conduit aussi à admettre cette identité.

La méthode basée sur l'action de l'argent sur les iodures est susceptible de généralisation. C'est ainsi que l'iodure d'éthyle fournit du diéthyle. L'iodure d'acétyle est attaqué très-énergiquement, se produit un liquide incolore, d'une odeur pénétrante et qui renferme probablement du diacétyle. Le cuivre en poudre agit comme l'argent, mais moins énergiquement.

L'iodacétine du glycol, traitée par l'argent, donne un liquide bouillant vers 200° dont l'auteur espère retirer l'alcool succinique, ou glycol $C^4H^{10}O^2$.

Sur les produits d'addition de l'acide pyruvique, par M. J. WISLICENUS (2).

Pour obtenir l'acide pyruvique déshydraté, M. Voelkel recommande de l'exposer dans le vide sec jusqu'à ce qu'il ait diminuée d'un quart de son volume; d'après l'auteur il suffit qu'il soit évaporé aux 4/5e;

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 680.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 208. Novembre 1868.

une exposition prolongée dans le vide le fait devenir jaune et il laisse alors un résidu considérable à la distillation.

Si l'on enferme 1 molécule de cet acide déshydraté avec 1 molécule de brome dans un tube scellé, maintenu à 0° pendant plusieurs heures, le brome disparaît, sans formation d'acide bromhydrique, et le produit se remplit de cristaux très-fins.

L'étude de ce composé est très-difficile, car il attire très-rapidement l'humidité de l'air en dégageant alors de l'acide bromhydrique; l'eau et l'alcool le décomposent, et il paraît en être de même de l'éther. Chauffé, il fond en dégageant HBr.

Si l'on emploie plus de 1 molécule de brome, cet excès ne réagit pas; le produit, débarrassé de l'excès de brome et d'un peu d'acide bromhydrique, par l'action d'un courant d'air sec, renferme 63,4 p. % de brome (la formule $C^3H^4Br^2O^3$ en exige 64,52 p. %). Enfin l'amalgame de sodium le transforme en acide lactique.

L'auteur considère ce produit d'addition comme de l'acide dibromolactique formé à la fois par addition et par substitution :

$$\begin{matrix} CH^3 & & & & CH^2Br & & & & CH^2Br \\ | & & & & | & & & & | \\ CO & + & Br^2 & = & CO & + & Br.H & = & CBr.OH \\ | & & & & | & & & & | \\ CO.OH & & & & CO.OH & & & & CO.OH. \end{matrix}$$

Ac. pyruvique. — Ac. dibromolactique.

L'eau paraît décomposer l'acide dibromolactique en acides bromhydrique et monobromopyruvique ; ce dernier lui-même est très-instable.

Sur l'acide lactique obtenu avec l'acide β-iodopropionique, par M. N. SOCOLOFF (1).

L'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide β-iodopropionique a été étudiée par MM. Beilstein, Moldenhauer, Wichelhaus, Richter et Wislicenus.

Ces recherches n'ayant pas conduit à des résultats concordants, l'auteur a repris l'examen de la question et a obtenu un acide différent des deux acides lactique et de l'acide méthoxacétique ou méthylglycolique de M. Heintz.

Le tableau comparatif suivant met en regard les unes des autres les propriétés des sels des quatre acides.

L'auteur explique la constitution du nouvel acide de la manière

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 167. [Nouv. sér., t. LXXIV.] Mai 1869.

suivante : à un alcool monatomique, dit-il, correspondent une aldéhyde et un acide; à un alcool diatomique, deux aldéhydes et trois

	De l'acide étudié par l'auteur.	De l'acide lactique ordinaire.	De l'acide para-lactique.	De l'acide méthyl-glycolique.
SEL DE CALCIUM..	Grands cristaux, très-bien développés, renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation à la température ordinaire.	Petites aiguillles cristallines renfermant 2 molécules et demie d'eau de cristallisation à la température ordinaire.	Petites aiguilles cristallines, groupées concentriquement, renfermant deux molécules de cristallisation à la température ordinaire.	Masse amorphe ou cristallisée indistinctement.
SEL DE BARYUM...	Masse cristalline compacte composée d'aiguilles cristallines très-distinctes.	Amorphe.	Amorphe.	Cristaux prismatiques ne renfermant pas d'eau de cristallisat. à la température ordinaire.
SEL DE ZINC......	Amorphe.	Petits prismes rhombiq., renfermant 1 molécule et demie d'eau de cristallisation à la température ordinaire.	Petits cristaux prismatiq., renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation à la température ordinaire.	Prismes rhombiques très-bien développés renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation à la température ordinaire.
SEL DE PLOMB....	Masse cristalline formée de cristaux tabulaires.	Amorphe.	Amorphe.	Masse cristalline rayonnée.

acides; à un alcool triatomique, trois aldéhydes et six acides; de sorte que la glycérine ordinaire donne naissance aux composés suivants :

$C^3H^8O^3$ Glycérine.

- $- H^2 = C^3H^6O^3$ 1. Aldéhyde.
  - $+ O = C^3H^6O^4$. 1. Acide. (Ac. glycérique).
- $- H^4 = C^3H^4O^3$ 2. Aldéhyde.
  - $+ O = C^3H^4O^4$. 2. Acide. (Ac. carbacétoxylique).
  - $+ O^2 = C^3H^4O^5$. 3. Acide. (Ac. tartronique).
- $- H^6 = C^3H^2O^3$ 3. Aldéhyde.
  - $+ O = C^3H^2O^4$. 4. Acide.
  - $+ O^2 = C^3H^2O^5$. 5. Acide. (Ac. mésoxalique).
  - $+ O^3 = C^3H^2O^6$ (1). 6. Acide.

(1) Il serait difficile de concevoir la constitution possible de cet acide, à moins d'admettre une liaison entre deux atomes d'oxygène formant un groupe diatomique, ce qui paraît très-peu probable. *(Réd.)*

Quatre des acides répondant à la glycérine propylique sont connus : l'acide isomérique avec l'acide lactique, et auquel donne naissance l'acide β-iodopropionique, est la première aldéhyde de la glycérine, ou si on veut l'aldéhyde de l'acide glycérique. L'auteur propose de l'appeler *acide glycérine-aldéhydique*. L'acide β-iodopropionique n'est pas un produit métaleptique de l'acide propionique, mais un anhydride iodé de l'acide glycérine-aldéhydique. L'acide hydracrylique est un des anhydrides de l'acide glycérine-aldéhydique, formé en vertu de l'équation :

$$(C^3H^6O^3)^4 - H^2O = C^{12}H^{22}O^{11}.$$

Par l'action de l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique en présence de l'eau, il se produit de l'acide iodhydrique qui détermine la formation de l'aldéhyde :

$$C^3H^6O^4 + (HI)^2 = C^3H^6O^3 + H^2O + I^2.$$

Un excès d'acide iodhydrique produit l'anhydride iodé :

$$C^3H^6O^3 + HI = C^3H^5IO^2 + H^2O.$$

Selon que l'oxyde d'argent agit plus ou moins longtemps en présence de l'eau, cet anhydride iodé fixe 1 molécule d'eau en donnant de nouveau 2 molécules d'aldéhyde

$$(C^3H^5IO^2)^2 + Ag^2O + H^2O = (C^3H^6O^3)^2 + (AgI)^2,$$

ou bien 4 molécules d'anhydride iodé fixent 1 molécule d'eau, et il se forme de l'acide hydracrylique :

$$(C^3H^5IO^2)^4 + (Ag^2O)^2 + H^2O = C^{12}H^{22}O^{11} + (AgI)^2.$$

Sur la constitution de la succinimide, par M. E. ERLENMEYER (1).

L'auteur corrige le point de fusion de la succinimide qui n'est pas 210, comme il avait été indiqué, mais 125°. M. Mendelejeff présume que la succinimide est de l'acide cyanopropionique; mais l'auteur croit pouvoir affirmer d'après ses expériences que ce sont deux corps différents. Il exprime leur différence par les formules :

$$\begin{matrix} CH^2 - CAz \\ | \\ CH^2 - COOH \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix}\!\!>AzH.$$

Ac. cyanopropionique. Succinimide.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 175.

Alors la formation de la succinimide au moyen de l'anhydride succinique s'explique facilement :

$$\begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix} \Big> O + AzH^3 = \begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ CH^2 - CO \end{matrix} \Big> AzH + H^2O.$$

Sur la composition de la cire de Carnaüba,
par M. NEVIL STORY-MASKELYNE (1).

La cire de Carnaüba forme un enduit sur les jeunes feuilles du palmier *Copernicia cerifera*. Fondue, cette cire est jaune clair, avec une pointe de vert; elle est plus dure que la cire d'abeille, fond vers 84° et renferme 0,14 p. % de cendres. Sa densité est égale à 0,99907.

La cire brute fut traitée par une solution alcoolique de potasse renfermant 1/6 de potasse, puis après distillation de l'alcool, le produit de la saponification fut traité par une solution d'acétete de plomb. La masse plombique desséchée fut ensuite traitée par de l'éther qui s'empara des alcools de la cire et laissa un sel de plomb insoluble.

L'auteur a aussi suivi une autre méthode qui consiste à précipiter par l'eau le produit de la saponification précédente, à distiller l'alcool, puis à mettre les acides en liberté par l'addition d'acide chlorhydrique. Le mélange d'acides et d'alcools fut alors dissous dans de l'alcool bouillant, additionné d'ammoniaque pour saturer les acides, puis de chlorure de baryum pour les précipiter. La portion dissoute dans l'alcool cède à l'éther, après distillation de l'alcool, une masse dure et translucide fusible à 88° et cristallisable en lamelles; c'est de l'*alcool mélissique* $C^{31}H^{64}O$ donnant de l'acide mélissique par l'action de la chaux sodée à 270°. L'abondance de cet alcool a fait penser à l'auteur qu'il existe à l'état de liberté dans la cire; en effet on peut l'extraire directement par de l'alcool.

Outre l'alcool mélissique, la cire paraît renfermer encore de petites quantités d'autres principes difficiles à séparer : un alcool $C^{23}H^{48}O$, fusible à 78° et retiré par plusieurs cristallisations dans la benzine et l'éther, et un autre corps, $C^{39}H^{82}O^3$, fusible à 105°.

Pour caractériser l'alcool mélissique, l'auteur en a préparé quelques dérivés; les résultats ne sont pas très-concordants. L'iodure est fusible à 67°, sa composition se rapproche plus de la formule $C^{30}H^{61}I$ que de $C^{31}H^{63}I$. L'acide qui dérive de cet alcool s'accorde aussi bien

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 87. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 300. — Voir la note de M. P. Bérard. (*Bulletin de la Société chim.*, t. IX, p. 41.(1868).

avec la formule $C^{30}H^{60}O^2$ qu'avec $C^{32}H^{60}O^2$ et l'analyse du sel d'argent conduit plutôt à la formule $C^{30}H^{59}AgO^2$. Le sel potassique de l'acide sulfoconjugué s'accorde plutôt avec la formule $C^{31}H^{63}KSO^4$.

L'auteur n'a pas encore examiné les acides qui accompagnent cet alcool; ils sont très-difficiles à séparer d'une matière résineuse.

Sur la formation des phénols dans le traitement du camphre par le chlorure de zinc, par M. Alph. ROMMIER (1).

On sait que le produit de la distillation du camphre sur le chlorure de zinc est fort complexe et qu'il contient, outre le cymène, les hydrocarbures homologues de la benzine. M. Rommier a constaté que le liquide brut, agité avec une solution de potasse caustique, lui cède un produit analogue au phénol. Après l'avoir précipité par l'acide chlorhydrique, on en a retiré 40 grammes qui, distillés dans un courant de gaz carbonique, ont donné une petite quantité d'un liquide bouillant au-dessous de 200°; le reste passe au-dessus de cette température.

L'analyse et l'examen chimique de ce dernier produit a montré qu'il est formé par le phénol crésylique.

Action du potassium sur la liqueur des Hollandais, par M. MAUMENÉ (2).

Quels que soient les rapports du liquide et du métal, on obtient toujours la même réaction qui se représente par l'égalité suivante :

$$7K + 4(C^4H^4Cl^2) = 3(C^4H^4) + C^4H^3Cl + H + 7KCl.$$

Sur la distillation sèche du phénylsulfite (sulfobenzidate) de sodium, par M. J. STENHOUSE (3).

L'auteur avait obtenu (4), parmi les produits de la distillation sèche du phénylsulfite de sodium, le sulfure de phényle et, en petite quantité, une matière cristalline. Pour isoler cette dernière, il a opéré sur de plus grandes quantités du sel, et, au lieu d'effectuer la distillation dans des cornues en cuivre, comme il l'avait fait d'abord il a employé de grandes cornues en fer. Les huiles obtenues dans cette première

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 930.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 931.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 247 (1869).
(4) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 510 (1867).

distillation ont été redistillées dans une cornue en cuivre, et, enfin, on a soumis le liquide à plusieurs rectifications. On a obtenu ainsi un liquide bouillant à 172°,5, un autre à 292°,5, et enfin la substance cristalline, qui restait comme résidu dans la cornue.

La portion bouillant à 172°,5 était du mercaptan phénylique C^6H^6S. C'est un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur aromatique rappelant un peu l'ail. Il est insoluble dans l'eau, mais il se mélange à l'alcool, à l'éther et à la benzine.

Ce même composé a été déjà obtenu par MM. Vogt (1) et Otto (2). Les acétates de plomb et de cuivre produisent, dans la solution alcoolique du mercaptan phénylique, des précipités dont la composition est :

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ Pb\end{matrix}\right\}S^2 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ Cu\end{matrix}\right\}S^2$$

En chauffant le premier de ces composés, il se forme du sulfure de plomb et du sulfure de phényle, d'après l'équation

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\ Pb\end{matrix}\right\}S^2 = PbS + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\right\}S.$$

Le composé cuivrique s'oxyde à l'air s'il est humide, avec formation d'oxyde de cuivre et de bisulfure de phényle.

Le mercaptan phénylique s'oxyde très-facilement, même à l'air. Le mélange du mercaptan et d'acide sulfurique, qui possède une couleur pourpre sale, s'échauffe et dégage de l'acide sulfureux, et on obtient du bisulfure de phényle. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et dans la benzine. Il fond à 61°. L'hydrogène naissant le transforme de nouveau en mercaptan. En effectuant la distillation du phénylsulfite de sodium dans des cornues en cuivre, l'auteur n'a obtenu que des traces de ce composé. Il s'est assuré que c'est le cuivre qui cause la différence des résultats ; en distillant dans une cornue en fer un mélange du sel de soude et de tournure de cuivre, il n'a obtenu que très-peu de mercaptan phénylique, et en même temps le cuivre était transformé à sa surface en sulfure. La partie du liquide qui bout à 292°,5 est du sulfure de phényle pur.

Le résidu qui n'était pas volatil à 300° a été distillé dans une cornue en cuivre. Le liquide distillé déposait, après plusieurs jours, des cristaux incolores, qu'on a séparés de l'eau mère, comprimés entre de doubles papiers, et lavés à l'alcool, qui les dissout peu. Enfin, on les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 144.

(2) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IX, p. 495 (1868).

a fait cristallisé dans la benzine. Ce corps est du sulfure de phénylène C^6H^4S; il se présente sous forme de longs prismes transparents et incolores. Il fond à 159° et se solidifie à 153°. Il est soluble dans l'acide sulfurique, en donnant une coloration pourpre. L'eau le précipite de cette solution. Le sulfure de phénylène se combine au brome et fournit le composé $C^6H^4SBr^2$. Ce sont des prismes noirs qui, exposés à l'air sec, perdent leur brome peu à peu. L'humidité les altère profondément.

En traitant le sulfure de phényle par de l'acide sulfurique concentré, l'huile prend une couleur rouge, qui se fonce par l'échauffement; enfin, elle se dissout avec dégagement de traces d'acide sulfureux. En neutralisant par le carbonate de baryte, filtrant et évaporant, on obtient un sel de baryte en cristaux microscopiques de la formule

$$(C^6H^5)^2BaS^4O^6 + H^2O.$$

L'auteur donne à ce sel le nom de phénylhyposulfite de baryum. Il a encore préparé les sels de sodium, de calcium et de cuivre; tous cristallisent très-mal.

Sur la toluidine chlorée et sur un nouveau mode de formation de l'acide bromobenzoïque, par M. E. WROBLEWSKY (1).

1. *Chloracétoluidine* $C^6H^3Cl(CH^3).AzH(C^2H^3O)$. On l'obtient en faisant passer du chlore dans de l'acétoluidine délayée dans l'eau, jusqu'à ce que l'augmentation de poids corresponde à l'absorption de Cl^2. On la purifie par cristallisation dans l'eau dans laquelle elle est peu soluble; elle se dissout facilement dans l'alcool. Elle cristallise en grandes lames fusibles à 99°. La potasse alcoolique bouillante la dédouble en acide acétique et chlorotoluidine.

Chlorotoluidine $C^6H^3Cl(CH^3)AzH^2$. Liquide incolore, bouillant à 222°, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Densité à 20° = 1,181. L'*azotate* cristallise en prismes jaunes et brillants, fusibles à 189° en se décomposant. 100 parties d'eau à 19° en dissolvent 2p.,593. Le *chlorhydrate* forme de grands prismes carrés brillants, se sublimant sans décomposition au-dessus de 200°. L'*oxalate acide* $C^7H^8ClAz.H^2C^2O^4$ cristallise en longues aiguilles blanches. Le *sulfate acide* forme des prismes volumineux solubles dans l'eau.

2. *Orthobromotoluol* o.$C^7H^4Br.CH^3$. Comme dans la toluidine le groupe AzH^2 occupe la place du brome dans le toluène bromé ordinaire, le

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 322.

brome doit occuper une position différente dans la toluidine bromée, d'après l'auteur, il occupe alors la même place que dans l'acide benzoïque bromé.

L'auteur a obtenu ce bromotoluol en décomposant par l'alcool le dérivé diazoïque de l'azotate de bromotoluidine. C'est un liquide incolore peu odorant, bouillant à 182°. Traité par l'acide chromique, il fournit facilement de l'acide orthobromobenzoïque fusible à 153°, sublimable en longues aiguilles identiques avec celles de l'acide bromé dérivé directement de l'acide benzoïque.

Le *sel de calcium* $(C^7H^4BrO^2)^2Ca + 3H^2O$ forme une poudre cristalline peu soluble dans l'eau. Le sel barytique qui renferme $4H^2O$ cristallise en aiguilles.

Sur l'identité des acides dichlorobenzoïque et paradichlorobenzoïque, par M. F. BEILSTEIN (1).

Le toluène monochloré fournit, par l'oxydation, de l'acide parachlorobenzoïque, différent de l'acide chlorobenzoïque obtenu en partant de l'acide benzoïque. De même, le toluène bichloré se transforme en acide paradichlorobenzoïque.

L'auteur a préparé de l'acide dichlorobenzoïque en faisant bouillir l'acide benzoïque avec une solution de chlorure de chaux. La première réaction est :

$$2C^7H^6O^2 + 2CaCl^2O = (C^7H^4ClO^2)^2Ca + CaCl^2 + 2H^2O.$$

Comme le chlorure de chaux ne paraît réagir sur le benzoate de chaux que difficilement, on précipite par l'acide chlorhydrique ; aussitôt que la liqueur est devenue neutre, on filtre et on fait bouillir une seconde fois avec le chlorure de chaux

$$2C^7H^5ClO^2 + 2CaCl^2O = (C^7H^3Cl^2O^2)^2Ca + CaCl^2 + H^2O.$$

On répète cette opération encore une troisième fois, et on combine l'acide brut, qui est un mélange de beaucoup d'acide dichlorobenzoïque et de peu d'acide trichlorobenzoïque, à la baryte. Le sel de baryte étant très-peu soluble, se purifie facilement. L'acide dichlorobenzoïque libre cristallise en aiguilles fines, fusibles à 201°. Il distille sans altération.

Le sel de baryte $Ba(C^7H^3Cl^2O^2)^2 + 4H^2O$ cristallise en aiguilles fines, peu soluble dans l'eau.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 181 (1869).

Le sel de chaux $Ca(C^7H^3Cl^2O^2)^2 + 3H^2O$ forme des écailles brillantes; plus soluble que le sel de baryte.

On voit que l'acide dichlorobenzoïque possède toutes les propriétés de l'acide décrit par MM. Beilstein et Kulhberg sous le nom d'acide paradichlorobenzoïque. Ces deux acides sont donc identiques.

Synthèse d'une base isomérique avec la toluidine, par M. W. KŒRNER (1).

Si l'on introduit peu à peu du toluène monobromé cristallisé dans de l'acide nitrique monohydraté et bien refroidi, il se dissout promptement et, au bout de quelques minutes, il se précipite une masse huileuse, sans qu'il se dégage de beaucoup vapeurs nitreuses.

Le produit de cette réaction, lavé par l'eau et le carbonate de soude, fournit par la distillation dans un courant de vapeur d'eau, le bromotuolène mononitré qu'on purifie par la distillation fractionnée dans le vide. Il est jaune, doué de l'odeur d'amandes amères, bouillant à 126° sous la pression de 4mm,5 ou à 130° sous la pression de 6 millimètres. Mis en contact avec l'étain et l'acide chlorhydrique, il se réduit avec violence. La solution aqueuse, séparée de l'étain, dépose par l'évaporation des paillettes blanches, très-peu solubles, d'un chlorhydrate. En traitant la base de ce sel par l'amalgame de sodium, on élimine le brome et on obtient la toluidine nouvelle. Elle est incolore, bout vers 198° et donne des sels cristallisés qui diffèrent, ainsi que la base, de la toluidine ordinaire (2).

Sur la toluidine bromée, par M. WROBLEWSKY (3).

La bromotoluidine dérivée de l'acétoluidine est très-différente de la parabromotoluidine de MM. Huebner et Wallach (4). Pour obtenir l'acétoluidine bromée on ajoute peu à peu 2 atomes de brome à 1 molécule d'acétoluidine placée sous l'eau, puis on fait cristalliser le produit dans de l'alcool et dans de l'eau.

L'*acétoluidine monobromée* $C^7H^6Br.Az(C^2H^3O)H$ cristallise en belles aiguilles fusibles à 117°, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. La potasse alcoolique la dédouble en produisant de la toluidine bromée.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 824.

(2) Cette base est identique avec la pseudotoluidine de M. Rosenstiehl. — *Bull. de la Soc. chim.*, t. X, p. 192. (*Réd.*)

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 279.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. XII, p. 61.

La *toluidine bromée* est un liquide incolore, brunissant à l'air; elle bout à 220° en se décomposant. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Densité à 20° = 1,510. Elle distille avec la vapeur d'eau.

L'*azotate de bromotoluidine* $C^7H^6Br.AzH^2.HAzO^3$ cristallise en lamelles volumineuses jaunes anhydres. 100 parties d'eau à 19° en dissolvent 2,48 parties. Il fond à 182° en se décomposant.

Le *chlorhydrate* $C^7H^6BrAzH^2.HCl$ cristallise en prismes nacrés blancs, brunisant à 210° et fusibles à 221°.

L'*oxalate acide* $C^7H^6BrAzH^2.H^2C^2O^4$ est en grandes aiguilles peu solubles dans l'eau.

Le *sulfate acide* $C^7H^6BrAzH^2.H^2SO^4 + H^2O$ forme des aiguilles rose pâle, réunies en faisceaux, très-solubles dans l'eau.

Sur quelques dérivés isomériques du toluène, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (1).

Paranitrotoluidine, $C^7H^6(AzO^2)(AzH^2)$. Larges aiguilles, jaunes et brillantes, fusibles à 77°,5, assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Il s'obtient en réduisant le dinitrotoluène par le sulfure ammonique. L'*azotate* forme de petites lamelles jaunes et brillantes, anhydres, fusibles à 185° en se décomposant. Le *chlorhydrate* se sépare de sa solution en aiguilles jaunes réunies en faisceaux ou en longues aiguilles déliées; il fond à 220° en se décomposant. L'eau le dissout facilement, surtout à chaud. Le *sulfate*

$$2[p.C^7H^6(AzO^2)(AzH^2)].H^3SO^4 + 2H^2O$$

forme de longues aiguilles rosées, groupées en étoiles.

Azotate de paradiazonitrotoluène $p.C^7H^6(AzO^2)Az^2.HAzO^2$. On l'obtient par la méthode de M. Griess, en traitant l'azotate de *p.* nitrotoluidine par l'acide azoteux; en traitant le produit de la réaction par de l'acide sulfurique, on obtient le sulfate de la base diazoïque.

En chauffant le chloroplatinate de diazonitrotoluène avec 12 parties de sable sec, les auteurs ont obtenu le β-*chloronitrotoluène* $\beta C^7H^6Cl(AzO^2)$ cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles jaunâtres et brillantes, fusibles à 38°, pouvant distiller avec la vapeur d'eau. Ce produit résiste énergiquement à l'oxydation par l'acide chromique, ce qui le distingue nettement du chloronitrotoluène obtenu en nitrifiant le toluène chloré.

La β-*chlorotoluidine* obtenue par réduction du produit précédent,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 280.

forme des *cristaux* incolores. Son *chlorhydrate* cristallise en lamelles brillantes; l'*azotate* forme de larges lames rosées, anhydres, moins solubles que le chlorhydrate.

Le β-*nitrotoluène* β.$C^7H^7AzO^2$ a été obtenu en faisant bouillir le sulfate de paradiazonitrotoluène avec de l'alcool absolu. Il bout à 222-223°; il ne se solidifie pas et n'est que difficilement attaqué par l'acide chromique. Densité à 25° = 1,163. Il donne par réduction de la β-*toluidine liquide*, distillant de 200 à 205°, d'une densité de 1,009 à 25° et fournissant un dérivé acétylique soluble dans l'eau et très-fusible.

Recherches sur l'acide pipérique, par MM. R. FITTIG et H. MIELCH (2).

L'acide pipérique, préparé par le procédé de MM. de Babo et Keller fond à 212-213° et non à 150° comme l'ont indiqué ces auteurs. Chauffé à 230° avec de l'eau, il ne s'altère pas sensiblement; mais de 235 à 245°, il se décompose complétement en donnant de l'acide carbonique et des corps résineux; l'acide chlorhydrique concentré opère la même décomposition déjà à 100°. Chauffé avec de la chaux, il se décompose presque entièrement en eau, charbon et acide carbonique et il ne distille qu'une très-petite quantité d'une huile ressemblant au phénol.

Oxydation de l'acide pipérique. Avec l'acide chromique, l'oxydation est très-énergique et il ne se forme que de l'eau et de l'acide carbonique. Avec le permanganate de potassium, l'oxydation est plus ménagée; une solution de ce sel ajoutée à une solution de pipérate de potassium se décolore immédiatement. La solution acquiert une odeur agréable analogue à celle de la coumarine, et donne par la distillation un corps bien cristallisé que les auteurs nomment *pipéronal* et qui renferme $C^8H^6O^3$. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Ac. pipérique.}}{C^{12}H^{10}O^4} + 8O = \underset{\text{Pipéronal.}}{C^8H^6O^3} + \underset{\text{A. oxalique.}}{C^2H^2O^4} + 2CO^2 + H^2O.$$

Le pipéronal cristallise dans l'eau en longs prismes incolores, transparents et brillants. Il est soluble dans 5 à 600 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il se dissout facilement dans l'alcool froid, et en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 37° et bout sans décomposition à 263°. Il possède les caractères d'une aldéhyde, forme avec le bisulfite de soude une combinaison cris-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 326.

tallisée peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, et donne avec l'ammoniaque une combinaison basique peu soluble. Par une oxydation plus avancée, ou par l'action de la potasse alcoolique, il se transforme en un acide renfermant 1 atome d'oxygène de plus. Les alcalis concentrés ne l'altèrent pas, même à l'ébullition, ce qui prouve qu'il ne renferme pas d'hydrogène phénique.

Traité par l'amalgame de sodium, le pipéronal fournit plusieurs produits de réduction sur lesquels les auteurs reviendront plus tard. Un de ces produits est cristallisé et possède les caractères d'un alcool.

Acide pipéronylique $C^8H^6O^4$. Cet acide se forme en petite quantité dans la préparation du pipéronal et se sépare par l'addition d'acide chlorhydrique à la solution qui a fourni le pipéronal par la distillation. On le prépare facilement en ajoutant du permanganate à la solution aqueuse chaude de pipéronal pur jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier ait disparu. On filtre, on évapore et on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide pipéronylique qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool et par sublimation est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool froid et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant d'où il cristallise en longues aiguilles. Chauffé, il se sublime en cristaux volumineux durs, incolores et miroitants, paraissant être des prismes monocliniques.

L'acide sublimé fond à 227°,5-228°,5 sans se colorer, celui qui est cristallisé dans l'alcool se colore un peu. C'est un acide monobasique.

Le *sel de calcium* $(C^8H^5O^4)^2Ca + 3H^2O$ forme des aiguilles soyeuses ou des lamelles peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum* $(C^8H^5O^4)^2Ba + H^2O$ se dépose de sa solution aqueuse bouillante en prismes durs et brillants.

Le *sel de potassium* $C^8H^5O^4K$ cristallise dans l'alcool bouillant en petits prismes durs solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid.

Le *sel d'argent* $C^8H^5O^4Ag$ forme un précipité grenu, cristallisant dans l'eau bouillante en grandes lames incolores.

Le *sel de zinc* forme des cristaux lancéolés peu solubles dans l'eau froide.

La solution du sel de potassium donne un précipité brun avec le chlorure ferrique, des précipités blancs avec les sels de plomb et de mercure. Avec les sels de cuivre, il se forme à froid un précipité vert qui devient subitement bleu clair, presque incolore lorsqu'on fait bouillir.

L'acide pipéronylique se comporte comme l'acide pipérique avec la chaux, l'acide chromique et l'acide azotique. C'est un isomère des

acides phtalique et téréphtalique, mais sa constitution comme acide monobasique doit être toute différente.

L'amalgame de sodium le transforme lentement en un acide aromatique soluble dans l'éther et dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on oxyde l'acide pipérique par l'acide azotique, il se forme un corps amorphe rouge qui finit par se dissoudre en donnant de l'acide oxalique. La solution séparée de ce composé renferme du pipéronal ou un dérivé de ce dernier, cristallisable et fusible à 138-139°.

Action du brome sur l'acide pipérique. L'acide pipérique absorbe une grande quantité de brome. Si l'on ajoute peu à peu 2 molécules de brome à 1 molécule d'acide pipérique et qu'on fasse cristalliser dans l'alcool le produit d'abord lavé à l'eau, il se dépose beaucoup d'acide inaltéré, et les eaux mères retiennent un corps résineux, non acide, qui distillé avec une solution de carbonate de soude fournit un corps qui se dépose dans le récipient en aiguilles incolores renfermant $C^8H^5BrO^3$ et constituant le *pipéronal bromé*. Insoluble dans l'eau froide, ce produit se dissout un peu dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise en longues aiguilles brillantes et flexibles. Il fond à 129° et commence déjà à se volatiliser à 70°. L'acide azotique fumant le transforme à froid en un dérivé nitré. Traité par l'amalgame de sodium, il donne du pipéronal et ses produits de réduction.

Le pipéronal bromé n'existe pas tout formé dans le corps résineux qui le fournit par la distillation avec le carbonate de soude; il résulte de la décomposition d'un composé cristallisé paraissant renfermer

$$C^9H^9Br^3O^6,$$

d'après l'équation :

$$C^9H^9Br^3O^6 = C^8H^5BrO^3 + CO^2 + 2HBr + H^2O.$$

Pour isoler ce composé cristallisé, il faut agiter 1 molécule d'acide pipérique délayé dans un peu d'eau, avec 4 molécules de brome dissous dans l'éther, puis avec un peu de carbonate de soude pour enlever l'acide bromhydrique formé. Par le repos, l'éther se sépare de la couche aqueuse et celle-ci se remplit de lamelles nacrées incolores qu'on purifie par des lavages à l'éther, à l'eau et puis par cristallisation dans l'alcool faible. Ce corps se colore à 80°, fond à 127° et se décompose à 128° en laissant une masse goudronneuse brune.

L'éther retient en dissolution un autre composé cristallisable, formant après purification des prismes incolores, gros et courts, fusibles à 135-136°,5 et renfermant $C^{12}H^8Br^2O^4$ ou $C^{12}H^{10}Br^2O^4$.

La potasse concentrée n'attaque pas ce composé à froid, mais en chauffant doucement, il se produit une coloration rouge et il se sépare une huile, en même temps que l'odeur du pipéronal se manifeste; si l'on ajoute alors de l'eau et si l'on distille, on recueille des cristaux de pipéronal pur.

L'*acide hydropipérique** se comporte comme l'acide pipérique sous l'influence du brome ou des agents oxydants.

Ces recherches ne suffisent pas encore pour établir la constitution de l'acide pipérique. Les auteurs pensent que les atomes d'oxygène placés au dehors du groupe COHO ou CHO (dans le pipéronal) sont groupées à peu près comme dans la quinone; que le pipéronal possède une des deux formules de constitution

$$C^6H^3\begin{cases}(O^2)''\\ CH^2.CHO\end{cases} \quad \text{ou} \quad C^6H^2\begin{cases}(O^2)''\\ CH^3\\ CHO\end{cases},$$

et que l'acide hydropipérique présente avec l'acide pipérique les mêmes relations que l'hydroquinon avec la quinone.

Synthèse des homologues de l'acide cinnamique, par MM. R. FITTIG et P. BIEBER (1).

Bertagnini a fait la synthèse de l'acide cinnamique par l'action du chlorure d'acétyle sur l'essence d'amandes amères. En remplaçant le chlorure d'acétyle par ses homologues, on produit les homologues de l'acide cinnamique. Ainsi en employant le chlorure de butyryle, vers 140°, on obtient un acide incolore, cristallisable après purification. Pour le purifier, on le transforme en sel de baryum ou de calcium qu'on fait cristalliser et qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. Cet acide, qui se forme d'après l'équation

$$C^7H^6O + C^4H^7OCl = C^{11}H^{12}O^2 + HCl$$

est désigné par les auteurs sous le nom d'*acide phénylangélique*, parce qu'il présente avec l'acide cinnamique (phénylacrylique) les mêmes rapports que l'acide angélique avec l'acide acrylique. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallise en fines aiguilles, fusibles à 81° et volatiles avec la vapeur d'eau. Sa formule de constitution est

$$C^6H^5.C^4H^6.COHO;$$

il donne de l'acide benzoïque par l'oxydation.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv sér., t. v, p 332.

Les *phénylangélates de calcium et de baryum* cristallisent en aiguilles incolores groupées en fougères, peu solubles dans l'eau froide. Le chlorure ferrique produit dans leurs solutions un précipité jaune-clair.

Le rendement de l'acide phénylangélique est très-faible, car la majeure partie de l'essence d'amandes amères se transforme en une résine brune insoluble dans le carbonate de soude.

Sur l'éthylphénol, par MM. FITTIG et J. KIESOW (1).

On ne connaît pas encore la constitution du phlorol $C^8H^{10}O$, phénol bouillant à 220° et liquide encore à — 18°, obtenu par M. Hlasiwetz par la distillation sèche du phlorétate de baryum; on sait seulement qu'il est différent des deux xylénols (diméthylphénols) décrits par M. Wurtz. M. Kekulé l'envisage comme de l'éthylphénol, mais son point d'ébullition élevé plaide contre cette hypothèse, car tous les dérivés de l'éthylbenzine bouillent à une température plus basse que les dérivés de la diméthylbenzine et le phlorol bout à 7 et 9° plus haut que les xylénols de M. Wurtz.

Les auteurs ont obtenu le véritable éthylphénol en suivant la méthode de MM. Kekulé, Wurtz et Dusart. Un mélange d'éthylbenzolsulfate de potassium et de trois fois son poids de potasse fut porté pendant quelques heures vers 280°, puis traité par l'eau, neutralisé par l'acide sulfurique et distillé. L'éthylphénol formé distilla avec la vapeur d'eau, à l'état d'une huile jaunâtre qui, après dessiccation, fut soumise à la distillation fractionnée. Les portions passant de 208 à 210° cristallisèrent en grande partie par le refroidissement, tandis que les portions distillant entre 200 et 208° ne déposèrent presque pas de cristaux par le repos. La combinaison cristallisée, exprimée dans du papier, possède la composition

$$C^8H^{10}O = C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\HO\end{cases},$$

c'est l'éthylphénol. Il fond à 47-48° et bout de 209 à 210°; il possède l'odeur du phénol. Traité par le brome, il donne un produit de substitution cristallisable dans l'alcool et soluble dans les carbonates alcalins. En présence de l'eau froide, l'éthylphénol se liquéfie immédiatement et il est probable que les portions restées liquides, accompagnant le phénol cristallisé, constituaient du phénol humide.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 333.

Il résulte de là que le phlorol est différent de l'éthylphénol des auteurs; mais comme il peut exister plusieurs éthylphénols isomériques, il ne serait pas impossible que le phlorol fut identique avec une de ces modifications.

Sur le β-dibromobenzol, par M. Ferd. RIESE (1).

L'auteur a obtenu dans la préparation du dibromobenzol ordinaire une petite quantité d'un bibromobenzol qu'il désigne par β. Il ne se concrète qu'au dessous de 0°, fond à — 1° et bout à 214°, tandis que l'α-dibromobenzol fond à 89° et bout à 219°; son dérivé nitré forme des aiguilles fusibles à 58°, tandis que l'α-nitrodibromobenzol fond à 84°.

Le sodium agit peu énergiquement sur l'α-dibromobenzol : il se forme des combinaisons bromées, du diphényle et un hydrocarbure cristallisé bouillant au-dessus de 360°, mais à une température moins élevée que le soufre.

Transformation de l'acide nitrophtalique en acide amidobenzoïque, par M. A. FAUST (2).

En réduisant l'acide nitrophtalique par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide amidobenzoïque et non de l'acide amidophtalique :

$$C^8H^3(AzO^2)(CO^2H)^2 + 3H^2 = C^6H^4(AzH^2).CO^2H + CO^2 + H^2O.$$

Cet acide amidobenzoïque fond à 173-175° en se colorant, il se sublime entre deux verres de montre en amas de fines aiguilles et est identique avec l'acide amidobenzoïque ordinaire.

Addition à une note antérieure sur l'acide nitronaphtalique (Voy. p. 318). L'éther décrit par l'auteur est l'éther acide $C^8H^3(AzO^2)O^4.C^2H^5.H$; il rougit le tournesol et décompose les carbonates alcalins. L'éther neutre $C^8H^3(AzO^2)O^4(C^2H^5)^2$ s'obtient de même, il faut seulement prolonger plus longtemps l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution alcoolique d'acide nitrophtalique. C'est une huile jaunâtre, inodore, bouillant vers 300° en se décomposant.

Le nitrophtalate acide d'ammonium renferme $2H^2O$ et non H^2O. Le sel neutre cristallise en prismes rhomboïdaux volumineux, lorsqu'on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 61.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 333.

ajoute de l'alcool à la solution de l'acide dans l'ammoniaque concentrée.

Sur le lépidène et l'oxylépidène, par M. LIMPRICHT (1).

Le lépidène $C^{28}H^{20}O$ obtenu par M. Zinin par l'action de l'acide chlorhydrique sur la benzoïne, et l'oxylépidène $C^{28}H^{20}O^2$ correspondent au thionessal $C^{28}H^{20}S$ et au sulfure de tolallyle $C^{28}H^{20}S^2$ décrits par MM. Maerker et Fleischer. Ces deux dérivés sulfurés se transforment en oxylépidène par l'action du chlorate de potasse en présence d'acide chlorhydrique; l'oxylépidène donnant facilement du lépidène par l'action des agents réducteurs, on possède ainsi un moyen facile pour préparer ces composés.

Sur les dérivés bromés du dibenzyle, par MM. LIMPRICHT et MARQUARDT (2).

MM. Fittig et Stelling ont décrit les produits de l'action du brome sur le dibenzyle en présence de l'eau; les auteurs ont obtenu des produits différents par l'action du brome sec. Le *monobromodibenzyle* obtenu de cette manière est une huile qui fournit du toluène par l'action de la potasse alcoolique :

$$C^{14}H^{13}Br - HBr = C^{14}H^{12}.$$

Le *dibromodibenzyle* est identique avec le bromure de toluylène et donne du tolane par l'action de la potasse.

Le *tribromodibenzyle* ne se sépare que difficilement des produits précédents, mais il est différent du tribromodibenzyle décrit par MM. Fittig et Stelling, ainsi que du bromure de toluylène bromé décrit par MM. Limpricht et Schwanert.

Sur quelques dérivés de l'acide phénylacétique (α-toluique), par M. Bromislas RADZISZEWSKI (3).

L'auteur a préparé l'acide phénylacétique par la méthode de M. Cannizzaro. Si l'on a soin de se débarrasser de la tribenzylamine qui se forme toujours par l'action du chlorure de benzyle sur le cyanure de potassium brut, on peut purifier directement l'acide par cristallisation dans l'eau.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 330.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 337.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 207. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 356.

Le *phénylacétate de méthyle* obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide phénylacétique en présence d'esprit de bois, est un liquide d'une odeur suave, bouillant à 220°. Densité à 16° = 1,044. L'*éther éthylique* bout à 226°. Densité = 1,031.

Le brome agit énergiquement sur l'acide phénylacétique. Si l'on refroidit, on obtient l'*acide paramonobromophénylacétique* qui cristallise en prismes fusibles à 76°. Ses sels de baryum et de calcium cristallisent en mamelons solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'acide chromique le transforme en acide parabenzoïque fusible à 251°.

Si l'on fait agir le brome à 150°, on obtient principalement l'acide phénylbromacétique décrit par MM. Glaser et Radziszewski. Par l'action de la soude caustique bouillante sur le produit de la réaction, on obtient de l'acide formobenzoïlique.

L'*acide parabromonitrophénylacétique* obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'acide parabromé foime des prismes verdâtres fusibles à 130°.

Sous l'influence de la lumière, le chlore sec transforme l'acide phénylacétique en acide parachloré, cristallisable en prismes fusibles à 68°, et en un autre produit chloré non encore étudié. MM. Beilstein et Kuhlberg indiquent 60° pour le point de fusion de l'acide parachloré.

L'*acide phénylchoracétique* $C^6H^5.CHCl.COOH$ s'obtient en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'acide formobenzoïlique à 140° en tubes scellés. Il cristallise en tables rhomboïdales tronquées sur les sommets aigus. Il fond à 78° ; ses sels sont très-instables. L'amalgame de sodium le transforme en acide atoluique ; traité par la potasse bouillante il régénère l'acide formobenzoïlique. Il est possible que le chlore en agissant à 150° sur l'acide phénylacétique le transforme en acide phénylchloracétique, l'on aurait alors un moyen facile ponr préparer l'acide formobenzoïlique.

L'*acide phényldichloracétique* $C^6H^5.CCl^2.COOH$ se forme par l'action du chlore sur l'acide monochloré, à chaud ou au soleil. Il cristallise en tables quadrangulaires fusibles à 69°. Traité d'abord par de la potasse, puis par de l'acide chromique, il donne de l'acide benzoïque non substitué.

Acide paranitrophénylacétique. On l'obtient par l'action de l'acide azotique fumant, à froid, sur l'acide phénylacétique. Il cristallise dans l'alcool en prismes presque incolores, fusibles à 114°. Son sel de sodium $C^8H^6(AzO^2)O^2Na + 2H^2O$ cristallise dans l'alcool faible en tables quadrangulaires jaunâtres. Le sel de plomb cristallise en mamelons.

L'acide saturé d'ammoniaque donne avec les sels d'argent un préci-

pité jaunâtre, avec les sels de cuivre un précipité vert et avec les sels mercureux et mercuriques un précipité blanc.

L'éther de cet acide cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales fusibles à 64°. On l'obtient soit par l'acide nitré, soit en nitrifiant l'éther phénylacétique.

Cet acide donne par oxydation de l'*acide paranitrobenzoïque*, fusible à 230°, cristallisable dans l'éther en écailles blanches, devenant verdâtres par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'acide paranitrophénylacétique traité par l'étain et l'acide chlorhydrique fournit de l'*acide paramidophénylacétique* cristallisable en lamelles nacrées, altérables lorsqu'on les chauffe à l'air humide, insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Son chlorhydrate forme des faisceaux de longues aiguilles blanches. Le sulfate cristallise en tables hexagonales.

Le paramidophénylacétate d'argent est un précipité blanc peu stable; le sel de cuivre est vert et tout à fait insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on réduit l'acide nitré par le sulfhydrate d'ammonium, et qu'on précipite l'acide amidé par l'acide acétique, on obtient un liquide jaunâtre d'où l'acide chlorhydrique sépare une poudre blanche, douce au toucher, insoluble dans l'eau froide et cristallisant dans l'eau bouillante en longues paillettes nacrées jaune-paille, fusibles à 138°. Cet acide présente la composition de l'acide parazophénylacétique.

L'*acide binitrophénylacétique* s'obtient par l'action d'un mélange d'acides azotique et sulfurique sur l'acide paranitré. Il cristallise dans l'eau en aiguilles minces, groupées symétriquement et fusibles à 160°.

Il ressort de ces faits que l'acide phénylacétique se comporte comme le toluène à l'égard des corps haloïdes et de l'acide azotique; il donne principalement les produits *para*. Sous l'influence de la chaleur, la substitution se porte de préférence sur la chaîne latérale.

Sur les amides de l'aldéhyde salicylique, par M. H. SCHIFF (1).

On prépare avantageusement l'aldéhyde salicylique en employant 3 ou 400 grammes de salicine, avec les proportions de mélange oxydant indiquées par Ettling, et en ajoutant de l'eau goutte à goutte pendant la distillation afin de maintenir la concentration primitive; dans ce cas, il se forme moins de résine; la production de cette der-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 193. [Nouv. sér., t. LXXIV.] Mai 1860.

nière, toutefois, est inévitable. L'eau séparée de l'aldéhyde est saturée de sel marin et agitée avec de l'éther. La salicine ainsi traitée fournit un tiers environ en poids d'aldéhyde; Ettling n'en obtenait que 24 p. %.

L'aldéhyde salicylique en agissant sur l'aniline produit la *salhydranilide*

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH.Az.C^6H^5\end{cases}$$

qui est isomérique avec la benzanilide

$$C^6H^5.CO.Az\begin{cases}H\\C^6H^5.\end{cases}$$

La salhydranilide est une huile épaisse, rougeâtre ou brun-jaune, sans odeur, d'une saveur amère. Suivant Schischkoff (1) elle se présente sous forme de cristaux jaunes. Les acides la décomposent peu à peu en aldéhyde salicylique et en sel d'aniline; elle ne jouit pas de propriétés basiques.

L'éthylaniline agit sur l'aldéhyde salicylique, de l'eau est éliminée et il se produit de la *salhydréthylanilide* :

$$C^6H^4\begin{cases}O.H\\C.H\begin{cases}Az.C^2H^5.C^6H^5\\Az.C^2H^5.C^6H^5.\end{cases}\end{cases}$$

C'est une huile brun-jaune qui a l'air prend peu à peu une magnifique coloration verte.

L'aldéhyde éthylsalicylique, en contact avec l'aniline, s'échauffe et de l'eau est éliminée; avec l'éthylaniline, l'action est moins énergique. Les combinaisons qui se produisent sont l'*éthylsalhydranilide*

$$C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\CH.Az.C^6H^5\end{cases}$$

et l'*éthylsalhydréthylanilide*

$$C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\CH\begin{cases}Az.C^2H^5.C^6H^5\\Az.C^2H^5.C^6H^5.\end{cases}\end{cases}$$

Ces composés sont des liquides huileux brun-jaune ou rougeâtres, d'une odeur aromatique, d'une saveur à la fois amère et aromatique, insolubles dans l'eau et les acides dilués, solubles dans l'alcool et l'éther. Les acides concentrés les décomposent.

La méthylsalhydranilide est isomérique avec l'*anishydranilide*

$$C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\CH.Az.C^6H^5.\end{cases}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIV, p. 373.

L'aldéhyde anisique et l'aniline se mélangent facilement; au bout de quelque temps le mélange se trouble, il se sépare de l'eau, il se forme une huile neutre, jaune, sans odeur et sans saveur, qui brunit lentement et se transforme après quelques semaines en cristaux jaune d'or, gras au toucher, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'amylamine décompose l'aldéhyde salicylique et son dérivé éthylé plus facilement que ne le fait l'aniline; il se forme de l'eau et des composés huileux neutres dont la composition correspond sans doute aux anilides.

Le salicylure de cuivre agit sur l'aniline en développant de la chaleur et en produisant de la *cuprosalhydranilide*

$$\begin{array}{l} C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CH.Az.C^6H^5\\ O\end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O\\ CH.Az.C^6H^5\end{array}\right. \end{array} \quad \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Cu$$

qui est une poudre vert olive facilement fusible, insoluble dans les dissolvants ordinaires et que les acides faibles transforment en salhydranilide et en sel de cuivre.

L'éthylaniline n'agit pas sur le salicylure de cuivre, même à chaud.

L'amylamine agit énergiquement en produisant de la *cuprosalhydranilide*

$$\begin{array}{l} C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CH.Az.C^6H^5\\ O\end{array}\right. \\ CH^4\left\{\begin{array}{l}O\\ CH.Az.C^5H^{11}\end{array}\right. \end{array} \quad \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Cu$$

qui est une poudre cristalline fusible, d'un jaune-vert brillant.

La toluylène-diamine réagit sur le salicylure de cuivre en donnant naissance à de la *cuprosalhydrotoluylène-diamide*

$$Cu\left\{\begin{array}{l}O.C^6H^4.CH{=}Az\\ O.C^6H^4.CH{=}Az\end{array}\right\}C^7H^6.$$

Action du chlorure de cyanogène sur le salicylure de cuivre. Lorsqu'on fait agir du chlorure de cyanogène en solution aqueuse concentrée sur du salicylure de cuivre, de l'aldéhyde est régénérée et il se produit du chlorure métallique, le cyanogène se transforme en acide cyanique qui se décompose en carbonate d'ammonique

$$C^7H^5MO^2 + CyCl + H^2O = C^7H^6O^2 + MCl + CyHO.$$

Si on fait passer du chlorure de cyanogène sur du salicylure de cuivre chauffé dans un tube à 100-120°, il se forme du cyanure de cuivre, une résine et il distille une huile qui, par le refroidissement,

se concrète en aiguilles soyeuses d'aldéhyde salicylique chlorée. La réaction devrait avoir lieu ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}OM\\CHO\end{cases} + CyCl = MCy + C^6H^4\begin{cases}O.Cl\\CHO\end{cases};$$

mais comme l'aldéhyde salicylique chlorée a pour formule

$$C^6H^3Cl\begin{cases}OH\\CHO\end{cases},$$

il faut que le chlore et l'hydrogène changent de place ou que d'autres réactions secondaires prennent naissance, peut être la suivante :

$$C^6H^4\begin{cases}O.Cl\\CHO\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} = C^6H^3Cl\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases};$$

on constate en effet la présence de l'aldéhyde salicylique.

Sur quelques combinaisons salicyliques, par MM. A. SCHRŒDER et Ad. PRINZHORN (1).

Acide éthylsalicylique $C^9H^{10}O^3$. L'éthylsalicylate de méthyle bout à 265° d'après l'auteur. L'acide libre s'obtient en transformant cet éther méthylique en sel de baryum et décomposant ce dernier par l'acide chlorhydrique. C'est une huile incolore et inodore, à réaction acide, se concrétant lentement par le froid en une masse cristallisable fusible à 19,3-19°,5. A 300° il se dédouble en acide carbonique et phénétol; il est un peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il distille en petite quantité avec la vapeur d'eau et ne colore pas les sels ferriques.

Le *sel de baryum* $(C^9H^9O^3)^2Ba$ se dissout en toutes proportions dans l'eau et reste après l'évaporation à l'état d'une masse gommeuse; il cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles feutrées; l'éther le sépare de sa solution alcoolique.

Le *sel de calcium* cristallise dans l'eau en aiguilles microscopiques.

Le *sel de plomb* $(C^9H^9O^3)^2Pb + 2H^2O$ forme de fines aiguilles par cristallisation dans l'eau bouillante. Il perd son eau à 150°, en fondant.

Le *sel de cuivre* $(C^9H^9O^3)^3Cu^2OH$ forme un précipité cristallin bleu, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'acide acétique le colore en vert.

Le *sel d'argent* $C^9H^9O^3Ag$ forme un précipité blanc, cristallisable dans l'eau bouillante en aiguilles inaltérables à la lumière.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 1. Avril 1869. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 353.

Acide éthylnitrosalicylique $C^9H^9(AzO^2)O^3$. On l'obtient en évaporant de l'acide éthylsalicylique avec de l'acide azotique de 1,2 de densité; par cristallisation dans l'eau bouillante, il se dépose en lamelles soyeuses incolores, fusibles à 161°. Il se forme aussi en chauffant au bain-marie pendant 6 heures de l'acide méthylnitrosalicylique avec de la potasse et de l'iodure d'éthyle, saponifiant l'éther méthylique formé et séparant l'acide nitrosalicylique à l'état de sel barytique. Il ne colore pas le chlorure ferrique, est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Sel de baryum $(C^9H^8(AzO^2)O^3)^2Ba + 2H^2O$. Prismes courts et brillants, se colorant à l'air, solubles dans l'eau froide. Le *sel d'argent* cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles.

Acide méthylnitrosalicylique $C^8H^7(AzO^2)O^3$. On l'obtient en ajoutant de l'acide méthylsalicylique à de l'acide nitrique fumant et précipitant par l'eau. Fines aiguilles incolores, fusibles à 149°, sublimables sans décomposition, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Ne colore point le chlorure ferrique.

Acide isopropylsalicylique $C^{10}H^{12}O^3$. S'obtient comme l'acide éthylé. Huile incolore s'épaississant à — 20° sans cristalliser, un peu soluble dans l'eau bouillante et volatile avec la vapeur d'eau.

Le *sel de calcium* $(C^{10}H^{11}O^3)^2Ca + 2H^2O$ forme des faisceaux de fines aiguilles solubles dans l'eau bouillante. Le *sel de baryum* renferme H^2O; il cristallise dans l'alcool en aiguilles. Le *sel d'argent* cristallise en aiguilles renfermant 1/2 H^2O.

L'*éther méthylique* $C^{10}H^{11}O^3.CH^3$ se prépare en chauffant de l'essence de gaultheria avec de l'iodure d'isopropyle et de la potasse alcoolique. Huile jaunâtre se colorant à l'air, bouillant à 250°. Densité à 20° = 1,062. Chauffé avec de l'ammoniaque, il donne l'amide $C^{10}H^{11}O^2.AzH^2$; soluble dans l'ammoniaque, l'alcool et l'éther et cristallisant en fines aiguilles; elle fond dans l'eau bouillante, puis se dissout.

Acide acétylosalicylique $C^9H^8O^4$, Ce composé, obtenu par Gilm par l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide salicylique, a été envisagé par Gerhardt comme un anhydride; il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles légères, peu solubles dans l'eau froide et supportant une ébullition assez prolongée avec l'eau, sans se décomposer, mais en fondant. L'acide cristallisé est fusible et se concrète à 118° en une masse cristalline. Il colore le chlorure ferrique comme l'acide salicylique, décompose les carbonates et est séparé inaltéré de ses solutions par un acide. La baryte bouillante, en excès, le décompose en acétate et salicylate. Chauffé avec de l'ammoniaque, il donne du salicylate

d'ammonium et probablement de l'acétamide, mais point de salicylamide.

Si l'on prolonge l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide salicylique, dans un appareil à reflux, le produit de la réaction ne cristallise pas par le refroidissement, possède l'odeur de l'acide acétique et abandonne lorsqu'on le traite par l'eau bouillante une huile jaune qui est l'*acide salicylosalicylique* et qui se forme aussi, en même temps que de l'anhydride acétique, lorsqu'on soumet l'acide acétosalicylique à une température de 140 à 170°.

Acide salicylosalicylique $C^{14}H^{10}O^5$. Ce composé, généralement envisagé comme l'anhydride salicylique, forme une masse amorphe jaune et transparente, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'auteur lui assigne la formule

$$\left\{\begin{array}{l}OC^6H^4.COOH\\CO.C^6H^4.OH\end{array}\right.$$

en s'appuyant sur les réactions suivantes : l'acide salicylosalicylique décompose les carbonates alcalins en donnant des sels qui se précipitent en flocons par l'addition d'un excès de carbonate ou de chlorure de sodium et d'où les acides le séparent de nouveau inaltéré. Il forme avec l'ammoniaque aqueuse de la salicylamide et du salicylate d'ammonium. Enfin, en prolongeant l'action de la chaleur, il perd de l'eau en donnant l'acide suivant :

$$2C^{14}H^{10}O^5 = C^{28}H^{18}O^9 + H^2O.$$

Acide trisalicylosalicylique $C^{28}H^{18}O^9$. Si l'on chauffe à 200° l'acide acétosalicylique, jusqu'à ce que tout l'anhydride acétique se soit dégagé, il se produit un faible dégagement d'acide carbonique. On arrête la distillation lorsqu'une goutte du liquide distillé se trouble par l'eau; on épuise par l'eau bouillante, on dissout le résidu dans de l'éther et on décolore par le charbon animal. L'acide trisalisylosalicylique est une huile épaisse, d'un jaune clair, devenant rapidement solide et cassante et ne se ramollissant alors qu'à 70°; ses réactions sont analogues à celles de l'acide précédent. Par l'action d'une température élevée, il fournit de l'acide salicylique, de l'acide carbonique, du phénol et le composé C^6H^4O. L'auteur lui assigne la formule :

$$HO.C^6H^4.CO.O.2(C^6H^4.CO.O)C^6H^4CO.OH.$$

Acide heptasalicylosalicylique $C^{56}H^{34}O^{17}$. On chauffe à 150°, dans un appareil à reflux, 2 à 3 parties de salicylate de sodium pulvérisé avec 1 partie d'oxychlorure de phosphore, jusqu'à ce que le tout se soit transformé en une masse visqueuse; on chasse l'excès d'oxychlorure par un courant

d'air sec à 110°, on fait bouillir avec une lessive étendue de soude, puis avec de l'eau; on traite le résidu par de l'éther pour lui enlever un peu d'acide salicylosalicylique, puis on le dissout dans la benzine bouillante. Après avoir concentré cette solution, on la verse dans beaucoup d'alcool absolu et l'on sépare par le filtre les flocons amorphes qui se sont déposés. Ceux-ci, desséchés sur de l'acide sulfurique, forment une poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool froid, un peu soluble dans l'alcool bouillant, qui les laisse déposer en flocons par le refroidissement; la benzine la dissout facilement. Fondu, ce composé se concrète en une résine cassante. Il se dissout un peu dans la soude bouillante et les acides le séparent inaltéré de cette solution. La potasse bouillante le transforme en salicylate. Chauffé à 200-220° dans un courant d'hydrogène, il fournit de l'oxyde de carbone, de l'acide salicylique et le composé C^6H^4O, mais pas d'eau; le résidu est de l'acide heptasalicylosalicylique inaltéré. L'auteur exprime la formation de cet acide par l'équation

$$8C^7H^6O^3 - 7H^2O = C^{56}H^{34}O^{17}$$

et lui assigne la formule

$$HO.C^6H^4CO.O.6(C^6H^4.CO.O)C^6H^4.COOH;$$

il le regarde comme identique avec la salicylide de Gerhardt.

Sur l'aldéhyde salicylique, par M. L. HENRY (1).

Lorsqu'on verse goutte à goutte de l'aldéhyde salicylique (1 molécule) sur du pentachlorure de phosphore (1 molécule), le mélange s'échauffe, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme un liquide légèrement coloré qui s'échauffe avec l'eau en laissant déposer une huile épaisse se prenant par le refroidissement en une masse cristalline gris-verdâtre. Dissoute dans l'alcool ou l'éther, cette masse fournit une huile, évidemment un phosphate, qui, traitée par l'eau bouillante dans un appareil distillatoire, donne de l'aldéhyde salicylique, et finalement du *crésol dichloré* cristallisé. Ce dernier, qui renferme $C^6H^4.OH.CHCl^2$, cristallise dans l'éther en prismes volumineux blanc, durs et cassants, à peine solubles dans l'alcool froid, mais très-solubles dans l'éther et dans le sulfure de carbone, Il fond à 82°. Sa solution alcoolique colore le chlorure ferrique en rouge foncé.

Le perchlorure de phosphore le décompose à chaud en le charbonnant et en produisant du toluène trichloré.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, p. 135.

Ce *toluène trichloré* $C^6H^4Cl.CHCl^2$ forme un liquide incolore, très-réfringent, d'une saveur brûlante et d'une odeur très-pénétrante; il bout à 227-230°. Densité à 9° = 1,4. L'eau le décompose facilement. Chauffé pendant quelque temps à 170° avec de l'eau, il fournit de l'aldéhyde salicylique chlorée $C^6H^4Cl.CHO$ à l'état d'un liquide incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur et d'une saveur pénétrantes; elle se combine aux bisulfites et s'oxyde facilement à l'air. Traitée par l'acide chromique, elle donne de l'acide salicylique; il en est de même du toluène trichloré qui en dérive; celui-ci est donc un isomère des toluènes chlorés de M. Beilstein, qui donnent de l'acide paraoxybenzoïque par l'oxydation.

Tous ces produits donnent des dérivés nitrés cristallisables.

Sur la formation artificielle de la populine et sur quelques dérivés de l'hélicine et de la salicine, par M. SCHIFF (1).

D'après les recherches de Piria, la populine est de la benzoylsalicine. La formule de la salicine

$$\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)^4 \\ O \end{array}\right. \\ C^6H^4\{CH^2.OH \end{array}$$

ferait supposer que dans la populine, le benzoyle occupe la place de l'hydrogène alcoolique dans ($CH^2.OH$); mais comme dans la formation de la benzoyle-hélicine ce groupe devient CH.O (l'hélicine renferme H^2 de plus que la salicine), il faut que la substitution porte sur un des autres hydroxyles.

L'*hélicine* réagit sur les chlorures d'acides sans donner beaucoup de produits secondaires. Avec le chlorure de benzoyle à 60°, on obtient la *benzoyl-hélicine*

$$\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)^3 \\ O.C^7H^5O, \end{array}\right. \\ C^6H^4CHO \end{array}$$

à l'état d'une poudre cristalline blanche insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau. L'addition d'hydrogène la transforme en *populine* caractérisée par son dédoublement qui fournit de la saligénine, et, par suite de la salirétine, tandis que la benzo-hélicine ne donne pas trace de ces produits.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 1, 51.

L'hélicine, chauffée à 150-170° avec le chlorure de benzoyle, donne la *tétrabenzoylhélicine*

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (C^7H^5O^2)^4 \end{matrix}\right. \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix} O \\ CHO \end{matrix}\right.$$

difficile à purifier, elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, très-peu dans l'eau. Traitée par l'acide chlorhydrique en tube scellé, elle abandonne tout son benzoyle à l'état d'acide benzoïque.

Le chlorure d'acétyle fournit à 60° avec l'hélicine le dérivé tétracétique cristallisable dans l'alcool en prismes brillants. Ce dérivé est décomposé par l'alcool absolu bouillant avec formation d'éther acétique. La magnésie le décompose également.

L'auteur n'a pas encore tenté de produire avec ces deux derniers composés les dérivés hydrogénés correspondants.

L'hélicine se combine aussi directement à l'anhydride acétique; par son ébullition avec l'essence d'amandes amères, il se produit également un dérivé que l'auteur n'a pas encore analysé.

Le tétracétohélicine, chauffée doucement avec de l'aniline, donne une masse gommeuse qui abandonne à l'acide chlorhydrique l'excès d'aniline; le résidu, dissous dans un peu d'alcool bouillant, se sépare à l'état d'une poudre cristalline blanche qui constitue la *tétracéthélicinanilide*

$$C^5H^3\left\{\begin{matrix} O \\ (O.C^2H^3O)^4 \end{matrix}\right. \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix} O \\ CH.Az.C^6H^5. \end{matrix}\right.$$

La toluidine donne un dérivé analogue. Enfin, l'anilide précédente, traitée, à 160° avec de la toluidine ou de l'aniline donne la *tetracétohélicinanilotoluide*

$$C^6H^7\left\{\begin{matrix} Az.C^7H^7 \\ (O.C^2H^3O)^4 \end{matrix}\right. \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix} O \\ CH.Az.C^6H^2, \end{matrix}\right.$$

ou le dérivé anilidé correspondant. Ces composés sont incristallisables. Traités à l'ébullition par la magnésie et l'eau, la moitié de l'acétyle passe à l'état d'acétate de magnésium, le reste donne de l'acétanilide ou de l'acétoluide.

La benzohélicine et la tétrabenzohélicine donnent des dérivés anilidés et toluidés analogues, ressemblant aux composés acétiques précédents.

L'anhydride acétique forme avec les dérivés benzoïques et acétiques

de l'hélicine des combinaisons définies qui paraissent résulter d'une addition.

Les premiers essais de l'auteur pour introduire directement des radicaux d'acides dans la *salicine* étaient restés infructueux ; néanmoins on réussit si l'on a soin d'employer un grand excès de chlorure d'acide, d'opérer à une basse température et en vases ouverts, et de se débarrasser de l'acide chlorhydrique qui prend naissance. Avec le chlorure de benzoyle, on obtient ainsi directement de la populine ou benzoyle-salicine.

L'auteur a également obtenu la di- et la tétrabenzoyle-salicine, insolubles dans l'eau bouillante; la dernière est soluble dans l'éther, tandis que la première y est peu soluble. La tétrabenzoyle-salicine est une résine incolore. Son ébullition avec l'acide chlorhydrine produit de l'acide benzoïque, de la salirétine et des dérivés ulmiques de la glucose.

Le chlorure d'acétyle donne, à une température modérée, la *tétracétyle-salicine*

$$\begin{matrix} & O \\ C^6H^7 & (OC^2H^3O)^4 \\ & O \\ C^6H^4 & CH^2.OH \end{matrix}$$

qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses. La magnésie la décompose facilement.

La salicine se dissout à chaud dans l'aniline et s'en sépare par le refroidissement en cristaux volumineux. Si l'on fait bouillir quelque temps la solution, il se forme de la salicinanilide; celle-ci n'a pas de propriétés basiques.

Recherches sur la naphtaline, par M. GRAEBE (1).

Le mémoire de l'auteur est un développement de la note insérée dans ce recueil (2).

Naphtoquinone bichlorée $C^{10}H^4Cl^2(O^2)''$. Ce corps, décrit par Laurent sous le nom d'oxyde de chloroxénaphtose, se prépare le plus facilement en traitant le binitronaphtylate de sodium par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse (3). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 1. Janvier 1869.

(2) T. X, p. 421. Novembre 1868.

(3) Dans cette préparation, il se forme en outre de l'acide phtalique et des dérivés chlorés de cet acide, qu'on enlève facilement en traitant d'abord le produit de la réaction par l'eau bouillante.

l'alcool froid et dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant. La soude le dissout avec une coloration cramoisie en produisant du chloroxynaphtalate de sodium. La naphtoquinone bichlorée fond à 187° (et non à 87° comme cela a été indiqué par erreur dans la première note) et commence à se sublimer déjà au-dessous de cette température en longues aiguilles jaunes ou en lamelles.

Les agents réducteurs transforment la naphtoquinone bichlorée en *bichlorobioxynaphtaline*

$$C^{10}H^4Cl^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Le meilleur réducteur est l'acide iodhydrique : on chauffe le mélange, additionné d'un fragment de phosphore, au bain-marie, jusqu'à ce que les cristaux jaunes soient devenus incolores ; on recueille alors le produit, mélangé de globules de phosphore, on le lave à l'eau et on le dissout dans de l'alcool qui abandonne la bichlorobioxynaphtaline par l'évaporation, ou par addition d'eau, en prismes incolores, rougissant très-rapidement au contact de l'air, lorsqu'ils sont humides. Elle ne se dissout que très-peu dans l'eau bouillante, mais elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 135-140° en commençant à se décomposer. Elle forme avec les alcalis une solution incolore qui rougit très-vite à l'air en formant des chloroxynaphtalates. Le chlorure ferrique la transforme de nouveau en bichloronaphtoquinone.

Bichlorobiacétoxylnaphtaline $C^{10}H^4Cl^2(O.C^2H^3O)^2$ (acétoxyle $= O.C^2H^3O$). Le composé précédent, traité par le chlorure d'acétyle, au bain-marie, en tubes scellés, fournit des prismes incolores, en même temps que de l'acide chlorhydrique ; on lave à l'eau et à la soude froide et on fait cristalliser le produit dans de l'alcool d'où il se dépose en longues aiguilles soyeuses et incolores.

Ce composé qui est la bichloroxynaphtaline dont 2H sont remplacés par deux groupes acétoxyle, fond à 236° et se sublime en longs prismes. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. La potasse, même bouillante, ne l'attaque pas ; le chlorure ferrique ne l'oxyde pas.

Action de PCl^5 *sur la naphtoquinone bichlorée.* Ces deux corps n'agissent l'un et l'autre qu'en tubes scellés, à 180-200°, lorsqu'on les mélange d'oxychlorure de phosphore. Il se forme beaucoup d'acide chlorhydrique et le produit de la réaction est en partie liquide, en partie solide ; on distille pour séparer l'oxychlorure, on lave à l'eau et à la soude, puis l'on distille de nouveau. A une température supérieure

au point d'ébullition du mercure, il passe un liquide qui se concrète dans le récipient et qui est de la *naphtaline pentachlorée* $C^{10}H^3Cl^5$, cristallisable dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid. Elle fond à 168°,5 et se sublime en aiguilles. Les alcalis ne l'attaquent pas; les agents oxydants la transforment en acide phtalique tétrachloré. Sa formation a lieu suivant l'équation :

$$C^{10}H^4Cl^2(O^2)'' + 2PCl^5 = C^{10}H^3Cl^5 + ClH + 2POCl^3.$$

Acide sulfureux et naphtoquinone bichlorée. Le sulfite de potassium, neutre ou acide, dissout à chaud la bichloronaphtoquinone et, si la solution est concentrée, elle dépose par le refroidissement un sulfosel cristallisé en octaèdres qu'on obtient incolores et purs par cristallisation dans l'eau. Ce sel renferme :

$$C^{10}H^4\begin{cases}OH\\O(SO^3K)\\(SO^3K)^2\end{cases} + 2H^2O;$$

il perd la moitié de son eau à 100°; chauffé plus fort il se décompose. Il est très-soluble dans l'eau, surtout à chaud, insoluble dans l'alcool; à froid le chlorure de baryum ne précipite pas sa solution, mais, à chaud, il se forme du sulfate de baryte et la liqueur se colore en jaune. L'acétate basique de plomb y produit un précipité blanc, soluble dans l'acide acétique. La formation de ce sel est analogue à celle du thiochronate de potassium à l'aide de la tétrachloroquinone :

$$C^{10}H^4\begin{cases}(O^2)''\\Cl^2\end{cases} + 3H(SO^3K) = C^{10}H^4\begin{cases}OH\\O(SO^3K)\\(SO^3K)^2\end{cases} + 2HCl.$$

La potasse transforme ce sulfosel en *oxynaphtoquinosulfate de potassium*

$$C^{10}H^4\begin{cases}O^2\\OK\\SO^3K\end{cases}$$

et sulfite.

Le *sel de sodium* $C^{10}H^4\begin{cases}OH\\OSO^3Na\\(SO^3Na)^2\end{cases} + 3H^2O$, s'obtient comme le sel potassique, mais il est plus soluble, cristallise moins bien et se dépose en tables dures, mal définies.

Acide oxynaphtoquinosulfurique. Il s'obtient, comme on l'a vu, à l'état de sel potassique par l'action de la potasse sur le sel précédent. Ce sel est difficile à séparer de la potasse en excès et du sulfite formé, à cause de sa grande solubilité; il est insoluble dans l'alcool et peu

soluble dans une liqueur très-alcaline. La solution aqueuse le dépose en aiguilles microscopiques, jaune-rougeâtre, recourbées en faucilles. Le chlorure de baryum y produit un précipité jaune, peu soluble; le précipité calcique est plus soluble; le précipité plombique est insoluble. L'étain et l'acide chlorhydrique transforment ce sel en dérivé hydrogéné incolore.

Acide chloroxynaphthalique $C^{10}H^4\left\{\begin{matrix}OH\\(O^2)''\\Cl\end{matrix}\right.$. Ce composé, découvert par Laurent et fabriqué en grand, d'après la méthode de MM. Depouilly frères, par MM. Laurent et Casthelaz, se forme aussi par l'action de la potasse sur la naphtoquinone bichlorée. Le pentachlorure de phosphore transforme cet acide en naphtaline pentachlorée. L'amalgame de sodium décolore la solution des chloroxynaphtalates, mais cette solution décoloré rougit de nouveau rapidement à l'air; aussi l'auteur n'a-t-il pas pu isoler des dérivés de réduction à l'état de pureté; il a bien obtenu quelquefois des cristaux incolores, mais en trop petite quantité pour pouvoir être étudiés. Chauffé avec de la chaux sodée, le chloroxynaphtalate de sodium fournit de la benzine qui provient probablement de la formation préalable d'acide phtalique.

Chauffés seuls, les chloroxynaphtalates fournissent des prismes incolores fusibles à 129° qui constituent de l'anhydride phtalique; le résidu est formé de chlorure de potassium et de charbon :

$$C^{10}H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OK\\(O^2)''\end{matrix}\right. = \underset{\text{Anhydride phtalique.}}{C^6H^4(CO)^2O} + KCl + C^2.$$

Acide tétrachlorophtalique. La pentachloronaphtaline résiste encore plus énergiquement que la naphtaline aux agents d'oxydation; l'acide chromique et l'acide azotique bouillant, de 1,35 de densité, sont sans action; mais l'acide azotique fumant, ou, ce qui est à préférer, l'acide de 1,15 à 1,2 de densité à la température de 180-200° la transforme en un acide chloré. A l'ouverture des tubes, il se dégage des torrents d'anhydride carbonique et de bioxyde d'azote. L'acide qui se forme ainsi est l'acide phtalique tétrachloré $C^8Cl^4H^2O^4$; on le purifie par cristallisation dans l'eau, puis, s'il est légèrement coloré, par sublimation, ce qui fournit l'anhydride. Les eaux-mères nitriques fournissent encore par l'évaporation une petite quantité d'acide.

L acide tétrachlorophtalique ressemble beaucoup à l'acide phtalique, sa réaction est acide; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble

à l'ébullition et se dépose par le refroidissement en lamelles incolores; l'évaporation lente le fournit en tables épaisses et dures. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 250° et se transforme alors en anhydride; ce dernier fond en 245°.

Le *tétrachlorophtalate d'ammonium* est soluble dans l'eau; il se transforme en sel acide, cristallisable en lamelles, par son exposition sur de l'acide sulfurique.

Le *sel de plomb* forme un précipité cristallin blanc insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique.

Le *sel d'argent* $C^8Cl^4Ag^2O^4$ s'obtient à l'état d'un précipité blanc, formé d'aiguilles microscopique; il est assez soluble dans l'eau, à peu près autant à froid qu'à chaud. Il est inaltérable à la lumière.

L'*anhydride tétrachlorophtalique* $C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$ s'obtient par sublimation de l'acide, en longs prismes brillants fusibles à 245°, insolubles dans l'eau froide, solubles lentement dans l'eau bouillante en régénérant l'acide. Il est très-peu soluble dans l'éther.

Quant à la constitution de la naphtaline et de ses dérivés nous renvoyons le lecteur à la note antérieure déjà mentionnée.

Sur la créosote du goudron de hêtre du Rhin, par M. P. MARASSE (1).

La créosote du goudron de hêtre se partage, par la distillation fractionnée, en trois portions bouillant à des températures constantes; la première à 184°, la seconde à 200-203°, la troisième à 217-220°. La première portion, qui se concrète par le refroidissement, est de l'acide phénique; la seconde est un mélange de gaïol (210°) et d'alcool crésylique (203°).

La portion bouillant de 217 à 220°, dans laquelle MM. Hlasiwetz et H. Muller ont constaté la présence du créosol (2), fut traité à 150° par l'acide iodhydrique, et on obtint de l'iodure de méthyle, de l'homopyrocatéchine et de l'alcool phlorylique. Ce dernier corps, qui bout à 220°, fut séparé par distillation fractionnée et soumis à l'analyse, qui conduisit bien à la formule $C^8H^{10}O$.

Le gaïacol pur, traité par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, ne donne pas de quinone, tandis que les portions passant de 200

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 71.

(2) Ce nom donné à l'éther méthylique acide de l'homopyrocatéchine est mal choisi, comme le fait remarquer l'auteur, à cause de la confusion qui peut en résulter avec le crésol ou alcool crésylique. (*Réd.*).

à 203° donnent dans les mêmes circonstances la quinone chlorée, à 7 atomes de carbone, obtenue par M. Gorup-Besanez en traitant la créosote elle-même ; ce n'est donc pas au gaïacol qu'est due la formation de cette quinone.

L'existence de l'acide phlorylique dans la créosote du hêtre explique la production d'une quinone à 8 atomes de carbone par l'action du chlorate de potasse sur cette créosote, ainsi que la formation de la phlorone $C^8H^8O^2$ par l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

D'après les recherches de l'auteur, la créosote du goudron de hêtre du Rhin renferme en définitive deux séries de composés :

SÉRIE DU PHÉNOL.	SÉRIE DU GAÏACOL.
$C^6H^5(OH)$ (bouillant à 184°) Phénol.	
$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^3\end{cases}$ (203°) Alcool crésylique.	$C^6H^4\begin{cases}OH\\OCH^3\end{cases}$ (200°) Gaïacol.
$C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ (220°) Alcool phlorylique.	$C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^3\\OCH^3\end{cases}$ (217°). Créosol.

Sur quelques dérivés du créosol, par M. Max BICHELE (1).

Les travaux de MM. Hlasiwetz, H. Muller, Gorup-Besanez ont démontré que la créosote renferme des proportions variables, suivant son origine, de *gajacol* $C^7H^8O^2$ (2) et de l'*homogajacol* ou *créosol* $C^8H^{10}O^2$. La créosote de goudron de hêtre que l'auteur a eue entre les mains était principalement formée de créosol, aussi ses recherches ont-elles porté sur ce dernier composé. Cette créosote avait pour densité 1,087 à 16°. Soumise à la distillation, elle fournit vers 120° un liquide laiteux, puis, le thermomètre s'élevant rapidement, la majeure partie distilla jusqu'à 212°; à 220° le liquide distillé était jaunâtre et il restait un faible résidu se concrétant par le refroidissement.

Le créosol donne une combinaison potassique $C^8H^9KO^2 + 2H^2O$ déjà décrite par Hlasiwetz; on l'obtient le plus promptement en agitant une solution alcoolique concentrée de potasse avec une solution éthérée de créosote rectifiée, exprimant le sel solide, le lavant à l'éther et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 104. Juillet 1869.

(2) C = 12; O = 16.

le séchant dans le vide. C'est en décomposant ce sel par l'acide sulfurique que l'auteur prépare le créosol pur : on décante l'huile qui se sépare, on la débarrasse d'eau par du papier à filtrer, puis en la chauffant à 150° dans un courant d'hydrogène sec jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de vapeur d'eau dans le haut de l'appareil. Soumis à la distillation, le produit sec distille de 209 à 220°, puis il passe encore de 220 à 226°, une petite quantité d'un liquide coloré et il ne reste qu'un faible résidu brun. Le créosol rectifié est incolore, très-réfringent, d'une odeur agréable. Agité avec de l'ammoniaque, il donne une bouillie cristalline ; il réduit à chaud l'azotate d'argent. Sa solution alcoolique donne avec le chlorure ferrique une belle coloration verte.

Action de l'acide sulfurique sur la créosote. La créosote rectifiée se colore en rouge lorsqu'on la chauffe à 60° avec son poids d'acide sulfurique; le produit devient épais par le refroidissement et se dissout dans l'eau avec une coloration violette; cette solution renferme l'*acide créosol-sulfonique* $C^8H^{10}SO^5$ ou $C^8H^9O^2.SO^3H$ qui, obtenu à l'état de pureté par son sel de plomb, est sirupeux et incristallisable.

Créosol-sulfonate de baryum $C^8H^9BaSO^5$ (Ba = 68,5). Sel très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; sa solution évaporée jusqu'à pellicule se prend après quelques jours en une masse solide formée de petites sphères très-réfringentes.

Le *sel de plomb* $C^8H^9PbSO^5$ forme une masse jaune composée de fines aiguilles microscopiques, lorsqu'on évapore dans le vide sec sa solution sirupeuse.

Le *sel de potassium* $C^8H^9KSO^5$, obtenu par double décomposition avec le sel de plomb et le sulfate de potassium, cristallise en fines aiguilles réunies en mamelons. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse à l'état d'une poudre grisâtre.

La solution aqueuse de ce sel n'est pas précipitée par le chlorure de baryum ou de magnésium ; avec le sulfate de cuivre elle se colore en vert pré ; avec le sulfate ferreux, en bleu-vert, et avec le chlorure ferrique en bleu. Le nitrate d'argent y produit un précipité blanc, s'altérant rapidement à la lumière.

Sel de cuivre $C^8H^9CuSO^5$. La solution de ce sel, obtenue par le sel barytique et le sulfate de cuivre, étant évaporée à cristallisation, l'abandonne à l'état d'une masse vert foncé, formée d'aiguilles microscopiques. Ce sel se dépose de sa solution dans l'alcool bouillant à l'état d'une poudre cristalline verte.

Action de PCl^5 *sur la créosote.* Ces deux corps réagissent déjà à froid l'un sur l'autre ; on achève la réaction en chauffant au bain-marie, puis en soumettant le produit à la distillation ; l'ébullition commence déjà à 50° et à 120°, elle devient subitement tumultueuse ; mais après qu'elle s'est calmée, la distillation se fait tranquillement. Jusqu'à 160° il ne passe que de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore ; le thermomètre s'élève alors rapidement jusqu'à 250°, et de 240° à 250° surtout, il passe une petite quantité d'un liquide oléagineux jaunâtre. Au-delà de 250° le produit est fortement coloré en jaune et doué d'une odeur très-désagréable ; il reste un résidu charbonneux assez considérable.

Le produit distillé de 160 à 250°, étant soumis à la rectification, fournit un liquide incolore bouillant à 185°.

Ce liquide est limpide, très-réfringent, d'une densité de 1,028, d'une odeur un peu pénétrante, mais non désagréable. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Sa composition est représentée par la formule C^8H^9OCl, et l'auteur la désigne sous le nom de *chlorure de créosyle.*

L'instabilité de ce composé permet de penser que le chlore s'est porté sur la chaîne latérale ; sa formule de constitution est alors

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^2Cl\\OH\end{cases}$$

créosol étant

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OCH^3\\OH\end{cases}$$

Sur le rétène, par M. A. WAHLFORSS (1).

Le rétène $C^{18}H^{18}$, extrait du goudron de Finlande, fond à 98-99° (95° d'après M. Berthelot et M. Fritzsche). Sa réaction avec l'acide chromique est caractéristique ; elle s'établit à froid et est très-énergique ; il se dégage beaucoup d'acide carbonique. On chauffe finalement, jusqu'à ce que la solution soit verte. Le produit de la réaction ne donne que de l'acide acétique à la distillation, et le résidu renferme, outre l'alun de chrome, de l'acide phtalique qu'on peut en extraire par l'éther. Mais le produit principal de la réaction est une poudre rouge brique d'où l'alcool extrait un corps cristallisable en aiguilles jaune-orange, fusibles à 194-195°, très-solubles dans l'éther et dans la benzine. Ce composé qui renferme $C^{16}H^{14}O^2$ et que l'auteur nomme *dioxy-*

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 73.

rétistène est soluble dans la soude; l'acide sulfurique le dissout également, avec une coloration vert foncé, sa solution alcoolique est colorée par la potasse, d'abord en rouge foncé, puis en vert. L'acide chromique ne l'attaque pas.

Le *dioxyrétistène* donne un produit monobromé $C^{16}H^{13}BrO^{2}$ fusible à 21°-212°.

Chauffé avec de la poussière de zinc, il donne à la distillation un produit huileux qui se concrète bientôt et qui cristallise dans l'alcool en lamelles blanches brillantes. C'est un hydrocarbure $C^{16}H^{14}$, que l'auteur nomme *rétistène*; il forme avec l'acide picrique de longues aiguilles jaune-rouge, fusibles à 94°. De nouvelles recherches montreront si cet hydrocarbure est identique avec la rétistérine de Pelletier et de Walter.

Recherches sur les hydrocarbures, par M. J. FRITZSCHE (1).

Préparation du réactif. On chauffe à 90° un mélange de 500 cent. cubes d'acide nitrique (densité 1,38 à 1,40) et de 2500 cent. cubes d'eau on ajoute 15 grammes du carbure $C^{14}H^{10}$ en poudre et on agite jusqu'à ce que l'hydrocarbure soit transformé en une matière floconneuse; ce moment atteint, on chauffe à l'ébullition, on laisse bouillir aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses et on filtre immédiatement : on obtient de cette manière une substanee d'une couleur jaune paille, formée de cristaux microscopiques. La liqueur filtrée laisse déposer un corps d'un jaune foncé et peut, après une nouvelle filtration, servir encore plusieurs fois à la même préparation. La matière restée sur le filtre est formée principalement d'un corps oxydé et d'un corps nitré. Ce dernier est le nouveau réactif. Pour séparer ces deux produits, on dissout à chaud 1 gramme du mélange dans 1000 grammes d'alcool à 95 p. $^0/_0$. Par le refroidissement on obtient des cristaux du réactif. On filtre et on distille l'alcool. Le résidu contient encore un peu du réactif et le produit oxydé. On peut dissoudre ce résidu dans de l'essence de goudron de houille; le produit oxydé étant le moins soluble cristallise d'abord. A l'eau-mère, on ajoute de l'alcool; le réactif se précipite. On peut aussi dissoudre le produit brut dans l'essence de houille, laisser cristalliser le produit oxydé et précipiter le réactif par l'alcool.

Le carbure $C^{14}H^{10}$ contient toujours un peu du produit qui se forme

(1) *Journal für praktische Chemie,* t. CV, p. 129 (1868), et t. CVI, p. 274 (1869).

sous l'influence des rayons solaires (1). Ce produit de transformation se trouve toujours mélangé au réactif, et on ne peut le séparer qu'en combinant celui-ci à un hydrocarbure. Ces combinaisons se font facilement en présence d'un excès d'hydrocarbure. L'auteur a employé un carbure du point de fusion 193° (voy. plus bas). Sa combinaison avec le réactif forme des lamelles d'un brun rougeâtre; une longue ébullition avec l'alcool les décompose en hydrocarbure qui se dissout et en réactif qui se précipite. On les receuille sur un filtre chaud et on les lave à l'alcool chaud. On obtient ainsi des tablettes microscopiques de la formule $C^{14}H^{6}Az^{2}O^{6}$.

Ce réactif se combine avec le carbure $C^{14}H^{10}$ et fournit des cristaux rhombiques d'un violet magnifique. Sa composition est :

$$C^{14}H^{10} + C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2}.$$

Sa combinaison avec le stilbène se présente sous forme de feuillets orangés de la formule :

$$C^{14}H^{12} + C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2}.$$

L'auteur n'admet pas le nom d'anthracène pour son hydrocarbure $C^{14}H^{10}$; il l'appelle *photène* (point de fusion 210 à 212°) et un autre *phosène* (point de fusion 193°). La formule du premier a été vérifié par une densité de vapeur prise par M. Troost dans la vapeur de soufre. La densité trouvée est de 6,3 et la densité théorique (condensation à 2 volumes) 6,145. Le réactif est par conséquent de l'oxyphotène binitré.

Le second hydrocarbure, le phosène, reste dans les eaux-mère du photène, mais l'auteur est parvenu à isoler encore cinq autres carbures d'hydrogène qui se trouvent avec lui. Par des cristallisations fractionnées, on peut séparer des produits de points de fusion différents. Pour isoler le phosène. il faut exposer aux rayons solaires la solution des produits fondant à environ 193°. Il se transforme comme le photène et fournit un paraphosène insoluble qui se précipite. En le fondant, on régénère le carbure primitif. Il possède probablement la même formule que le photène et fournit par l'acide nitrique un corps analogue au réactif décrit; l'auteur l'appelle oxyphosène binitré.

Les cristaux des combinaisons du photène et du phosène avec le réactif appartienneut au système du prisme oblique à base rhombe; ils sont isomorphes.

Le corps oxydé dont il a été question plus haut est de l'oxyphotène

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 192 (1867).

$C^{14}H^8O^2$. Cristallisé dans l'essence de houille, il est d'une couleur brune; sa solution dans l'acide nitrique dépose des aiguilles incolores. Même par une longue ébullition avec l'acide nitrique, il ne donne pas de produits nitrés; mais en ajoutant de l'acide nitrique à sa solution dans l'acide sulfurique, il y a élévation de température, et le liquide laisse déposer des cristaux jaunes; après la séparation de ceux-ci on ajoute de l'eau à la liqueur, et il se forme un précipité jaune. Ce corps a la propriété de se combiner aux hydrocarbures comme le réactif.

Le photène fondu absorbe beaucoup d'air, qui s'échappe de nouveau par le refroidissement.

Sur l'acide patellarique, par M. Chr. H. WEIGELT (1).

Cet acide, qui avait déjà été entrevu par M. Knop, il y a quelques années, existe dans le lichen *Parmelia scruposa* (*Patellaria scruposa*). Pour l'extraire, on traite le lichen par une fois et demie son volume d'éther et après 24 heures de macération, on filtre et on évapore; il reste ainsi un résidu aqueux, recouvert d'une croûte cristalline, plus ou moins colorée, suivant la durée de la macération, mais qui est presqu'incolore dans la partie touchant la couche aqueuse. Cette croûte est formée d'acide patellarique impur; purifié par cristallisation dans l'éther en présence d'une couche d'eau qui dissout les impuretés, cet acide forme une agrégation feutrée de cristaux microscopiques, incolores; il a une odeur de lichen, une saveur amère et une réaction acide. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{34}H^{20}O^{20} \text{ (C = 6; O = 8, etc.)}.$$

L'acide patellarique est à peu près insoluble dans l'eau, l'acide acétique, la glycérine; peu soluble dans le sulfure de carbone; soluble surtout à chaud, dans les alcools, l'éther et le chloroforme. Sa solution alcoolique, additionnée d'eau, le laisse déposer en flocons blancs qui s'obtiennent aussi par l'addition d'un acide à un de ses sels. Il cristallise difficilement de ses divers dissolvants.

Ses solutions se colorent rapidement en rouge à l'air. Sa solution ammoniacale est jaune ou olive, et se colore bientôt en rouge par suite de la production d'orcine, puis d'orcéine. Sa solution potassique est également altérable.

L'acide sulfurique le dissout, en le décomposant. Le brome agit

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 193, 1869, n° 4.

énergiquement. L'acide azotique concentré et froid le colore en rouge de sang et ne le dissout que difficilement; à chaud, il y a oxydation et formation d'acide oxalique.

Le chlorure de chaux le colore en rouge, puis en jaune brun; le chlorure ferrique étendu, en bleu violacé, et l'acide concentré en pourpre.

Chauffé peu au-dessus de 100°, l'acide patellarique se colore et donne un sublimé cristallin (acide oxalique); soumis à la distillation, il fond, se boursoufle et fournit des produits liquides et un sublimé renfermant de l'orcine et de l'acide oxalique.

Bouilli avec de l'eau, il donne de l'orcine; avec l'alcool la décomposition est très-faible; il ne se forme pas d'éther patellarique, pas plus qu'en présence d'acide chlorhydrique.

Il se dissout dans l'eau de baryte avec une coloration violette, en donnant du carbonate de baryte; la liqueur filtrée devient jaune et fournit alors par neutralisation des flocons d'un acide modifié, *l'acide β-patellarique*; si l'on fait bouillir la solution barytique, elle se colore rapidement en rouge, par suite de la formation d'orcine, et elle ne renferme plus alors l'acide β.

L'acide β patellarique est soluble dans l'eau; ses sels paraissent plus stables que les patellarates. Lorsque l'on fait agir la baryte sur de l'acide sec, il se produit des phénomènes particuliers de coloration et il paraît se former un produit intermédiaire entre l'acide patellarique et l'acide β.

L'acide patellarique donne avec les sels incolores des précipités incolores se décomposant rapidement à l'air; le précipité cuivrique est brun. L'instabilité de ces sels n'en a pas permis l'analyse. Les patellarates alcalins sont solubles, l'auteur a pu analyser deux sels ammoniacaux renfermant $C^{34}H^{19}(AzH^4)O^{20}$ et $C^{34}H^{18}(AzH^4)^2O^{20}$ dont la composition confirme la formule de l'acide patellarique. Cette formule rend compte facilement de la production d'orcine, d'acide oxalique et d'acide carbonique qui se forment dans beaucoup de circonstances aux dépens de l'acide patellarique :

$$C^{34}H^{20}O^{20} + 2O = \underset{\text{Orcine.}}{2C^{14}H^8O^4} + C^4H^2O^8 + C^2O^4 + 2HO.$$

L'auteur mentionne encore deux produits accompagnant l'acide patellarique. Par l'évaporation complète de la solution aqueuse provenant de la purification de cet acide, il reste une masse très-colorée qui donne par un traitement à l'alcool absolu un composé incolore, soluble

dans l'eau, qui est le sel de chaux d'un nouvel acide. Ce sel dont l'acide n'a pu être isolé faute de matière, renferme C = 38 p. %; H = 7,7 p. %; cendres = 10,52 à 9,92 p. %.

Le lichen épuisé par l'éther, traité par l'alcool fort, additionné de carbonate de potasse, cède à ces dissolvants un acide cristallisable qui est probablement l'acide lichenstéarique.

L'auteur termine son travail par des considérations sur la composition immédiate des lichens, notamment au point de vue des matières minérales. La patellaria scruposa est remarquable par la quantité de ces principes; il laisse à l'incinération 54 à 60 p. % de cendres, formées principalement de silice. Voici la composition de ce lichen, comparée à celle du *Cetraria islandica*.

	Patell. scruposa.	Cetraria isl.
Lichénine	3	70
Cellulose	9,5	16
Acides et chlorophylle	3	3
Acide oxalique, gomme, sucre, etc.	16	8
Protéine	7,5	3,2
Cendres	54 à 60	1 à 1,9

Sur la rhœadine et la rhœagénine, par M. O. HESSE (2)

L'auteur a soumis à de nouvelles expériences comparatives ces deux alcaloïdes isomériques extraits du *papaver rhœus* (2). La rhœadine cristallise de sa solution alcoolique bouillante en fines aiguilles groupées en étoiles, tandis que la rhœagénine cristallise en lamelles rectangulaires. La première se dissout dans 1100 parties d'alcool froid, la seconde dans 1500 parties.

La rhœadine est précipitée de sa solution acétique par la potasse en petits prismes blancs insolubles dans un excès de potasse.

L'iodure de potassium donne, dans la solution acétique, une masse cristalline blanche d'iodure de rhœadine, formée de prismes microscopiques; cet iodure est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante; par une ébullition prolongée, la solution se colore en rouge et une partie de la rhœadine se transforme en rhœagénine; par l'addition de quelques gouttes d'un acide fort, cette transformation est complète. Desséché à l'air, l'iodure de rhœadine se contracte en fragments d'apparence amorphe; il renferme

$$C^{21}H^{21}AzO^{6},HI + 2H^{2}O;$$

la moitié de cette eau se dégage par la dessiccation dans le vide.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIX, p. 35. Janvier 1869.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 454 (1867).

La rhœadine, arrosée d'acide sulfurique étendu et froid, se transforme en une masse résineuse blanche qui finit par se dissoudre avec une belle coloration pourpre qui augmente par l'ébullition; on obtient alors par le refroidissement de petits prismes bruns, à reflets verts; la solution renferme, outre cette matière chromogène, de la rhœagénine constituant les 99 centièmes de la rhœadine employée. Dans cette transformation, il ne se dégage pas d'acide carbonique, comme l'avait annoncé l'auteur.

La *rhœagénine* forme des sels bien cristallisés : l'*oxalate* cristallise en prismes minces et incolores. Le *chlorhydrate* forme des aiguilles incolores groupées concentriquement, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles en présence de sel marin. L'*iodhydrate* forme des prismes courts et denses, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, et presque insolubles dans l'iodure de potassium; il se précipite de sa solution bouillante à l'état d'une poudre blanche, grenue et anhydre qui renferme $C^{21}H^{21}AzO^{6},HI$. L'*azotate* cristallise en prismes volumineux et brillants, peu solubles dans l'eau froide et fusibles dans l'eau bouillante en se dissolvant en partie.

La rhœagénine ne préexiste pas dans le *papaver rhœus*, mais résulte de la transformation de la rhœadine. L'auteur signale dans l'opium une nouvelle base sur laquelle il se propose de revenir.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Emploi de l'essence de térébenthine pour combattre l'empoisonnement par le phosphore, par M. PERSONNE (1).

L'auteur a fait quinze séries d'expériences, chacune sur trois chiens de moyenne taille, choisis autant que possible de la même force. L'un (n° 1) recevait le phosphore seul; à un autre (n° 2) on administrait l'essence une ou deux heures après l'injection du phosphore; enfin, le troisième (n° 3) recevait l'essence aussitôt après la prise du toxique. Tous ces animaux étaient à jeun depuis la veille au soir. L'administration du phosphore et de l'antidote a été faite à l'aide d'une sonde œsophagienne, introduite dans l'estomac par la bouche. La dose de phosphore a été portée de 0,1 à 0,3; une seule fois, il a été

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 543.

donné à l'état de mastic d'allumettes chimiques; pour les autres, il a été dissous dans l'huile d'amandes douces qui était ensuite émulsionnée à l'aide du jaune d'œuf. L'essence a été employée à la dose de 10 grammes et émulsionnée au moyen du jaune d'œuf. Les chiens (nos 1) sont tous morts; les nos 2 ont éprouvé les mêmes symptômes que les premiers, un seul a succombé; les quatre autres ont recouvré une santé parfaite. Chez les animaux (nos 3) un seul a succombé; les quatre autres n'ont éprouvé qu'une très-légère indisposition.

Voici comment l'auteur explique l'action de l'essence : Le phosphore tue en empêchant l'hématose du sang qu'il prive de l'oxygène, rapidement si l'absorption est rapide, lentement si elle est lente. Dans le premier cas, la mort est assez prompte, c'est une véritable asphyxie; dans le second, elle est plus lente.

L'essence de térébenthine absorbée semble donc empêcher le phosphore de brûler dans le sang de la même manière qu'elle empêche sa combustion à basse température dans l'air, elle lui enlève la propriété de priver le sang de l'oxygène qui lui est indispensable; il peut être alors éliminé sans avoir causé de désordres dans l'économie.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Dépôt galvanique de fer compacte,
par M. Fr. VARRENTRAPP (1).

Lorsqu'on plonge dans une solution de sulfate de fer une plaque de fer, communiquant avec le cuivre d'un couple de Daniell et une plaque métallique sur laquelle le fer doit se déposer, communiquant avec le pôle zinc, on n'obtiendra qu'un faible dépôt de fer si les deux plaques sont de même dimension; mais si l'on ajoute à la plaque de fer un faisceau de fil de fer en rapport avec la surface à recouvrir, le dépôt s'effectue régulièrement pendant longtemps; le vase renfermant la solution de vitriol doit être assez spacieux pour que les deux plaques qui y plongent soient écartées l'une de l'autre de 5 à 6 pouces au moins. Les meilleurs moules métalliques sont ceux qu'on a recouverts d'une couche d'argent et exposés dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré; le dépôt de fer s'enlève alors très-facilement.

(1) *Schweiz. Polyt. Journ.*, 1868, p. 87. — *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 732.

Il se produit généralement des solutions de continuité aux endroits où se sont accrochées des bulles d'air; on évite cet inconvénient en arrosant le moule d'alcool, avant de le plonger dans le bain de vitriol. La concentration de ce bain a peu d'importance; le mieux est d'employer 4 parties de vitriol vert, 3 parties de sel ammoniac et 30 parties d'eau. Le dépôt réussit sans sel ammoniac, ce qui montre qu'il n'est pas formé par un azoture de fer; néanmoins ce sel facilite le dépôt.

Le fer déposé galvaniquemant est d'un gris très-clair; il s'insinue dans les détails les plus fins du moule; si celui-ci présente une surface très-polie, le fer déposé présente la même apparence. Ce fer est très-cassant; même en lames minces, il est très-peu flexible, la lime l'entame plus difficilement que l'acier non trempé. Mais après avoir été recuit, il devient assez flexible pour pouvoir s'enrouler autour d'une baguette de verre.

Recherches sur la combustion de la houille, par MM. A. SCHEURER-KESTNER et MEUNIER (1).

Les auteurs de ce nouveau travail ont entrepris l'étude de la distribution du calorique dans les différents organes d'un générateur à vapeur.

Le tableau ci-joint rend compte des résultats obtenus avec une chaudière à trois bouilleurs et six réchauffeurs.

Le calorique se trouve réparti ainsi qu'il suit :

1° Calorique nécessaire à l'eau vaporisée.

2° Calorique correspondant au dégagement des gaz combustibles et du noir de fumée.

3° Calorique correspondant aux parties combustibles perdues dans les cendres.

4° Calorique sensible des produits gazeux de la combustion et de la vapeur d'eau qu'ils renferment.

5° Calorique ayant traversé la maçonnerie ou, en général, les substances enveloppantes.

La différence entre la chaleur de combustion des combustibles et le nombre total de calories retrouvées par le calcul a été considéré comme le calorique qui a traversé en pure perte les enveloppes. On sera frappé de ce résultat que la perte est environ le quart ou le cinquième du calorique total.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 608.

Répartition du calorique provenant de la combustion de la houille sous un générateur à vapeur (à trois bouilleurs et six réchauffeurs).

(Les nombres se rapportent à 1 kilogramme de houille pure; ces nombres sont proportionnels à la chaleur de combustion.)

DÉSIGNATION du combustible.	Calories dans la vapeur.		Produits gazeux.		Noir de fumée.		Vapeur des gaz.		Gaz combustibles.		Calories totales.		Chaleur de combustion observée.	Différences.		Rendements pratiques en eau à 0° vaporisée.
	Nombre de calories.	Nombre proportionnel.	Nombre de calories.	Nombre proportionnel.	Nombre de calories.	Nombre proportionnel.	Nombre de calories.	Nombre proportionnel.	Nombre de calories.	Nombre proportionnel.	Nombre de calories.	Nombre proportionnel.		Nombre de calories.	Nombre proportionnel.	
RONCHAMP	5899	65.0	470	5.1	35	0.4	270	3.0	448	4.9	7132	78.4	9117	2000	21.9	9.16
Saarbruck :																
Friederichsthal	4986	59.0	372	4.4	63	0.7	282	2.9	498	7.0	6262	74.0	8457	2159	25.5	7.78
Duttweiler	5317	60.8	443	5.0	33	0.4	288	2.8	595	5.0	6481	74.0	8724	2193	25.2	8.25
Louisenthal	4698	57.2	315	3.8	61	0.7	295	3.7	818	9.7	6181	75.1	8215	2044	25.2	7.29
Altenwald	5323	61.3	481	5.6	34	0.4	303	3.2	438	3.2	6376	73.7	8633	2219	23.4	8.27
Heinitz	5050	59.4	443	5.1	49	0.5	268	3.5	273	6.8	6374	75.2	8487	2073	25.5	7.83
Sulzbach	4994	59.2	486	5.7	33	0.4	303	3.1	604	5.3	6225	73.[illegible]	8451	2185	24.6	7.76
Von der Heydt	4990	59.2	457	5.4	49	0.6	321	3.4	450	7.3	6397	75.9	8462	2021	25.8	7.72
Blanzy :																
Montceau	5067	60.6	476	5.7	62	0.7	325	3.3	624	6.0	6387	76.3	8325	1885	23.6	7.41
Anthraciteux	5520	60.8	702	7.7	35	0.3	288	2.1	500	4.9	6952	75.8	9100	2108	22.7	8.69
CREUSOT	5900	62.8	691	7.3	35	0.3	224	2.0	247	2.4	7053	74.8	9412	2330	24.5	9.15
2/3 Creusot, 1/3 Ronchamp	6230	67.2	619	6.6	36	0.3	246	2.3	228	2.4	7332	78.8	9810	1951	21.0	9.68
Charbon de bois	4892	60.8	852	10.5	0	0	0	0	168	2.1	5912	73.4	8080	2168	26.6	7.62

Sur les propriétés physiques et le pouvoir calorifique des huiles minérales et des pétroles,

par **M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE** (1).

Ces recherches, dit l'auteur, serviront :

1° A indiquer le danger que les huiles minérales présentent dans leur transport et pour leur conservation, par suite de la présence des matières volatiles qu'elles contiennent. On trouve dans les tableaux de cette note une série de chiffres indiquant leur volatilité. Le danger que les huiles font courir est d'autant plus grand que la quantité de matière bouillant au-dessous de 120° est plus considérable.

2° On ne s'est pas assez méfié de la dilatabilité considérable des huiles de pétrole. Lorsque l'espace libre ménagé au-dessus des tonneaux qui les renferment est insuffisant pour compenser les effets extraordinaires de cette dilatation, ces tonneaux font explosion et font courir les risques les plus grands des plus dangereux incendies. Les coefficients de dilatation contenus dans les tableaux permettront aux exportateurs de calculer le volume qui doit rester vide dans chaque tonneau pour que le liquide puisse se dilater librement jusqu'à une température de 50° qu'il n'atteindra jamais ou presque jamais.

3° La composition des huiles donnera une idée approchée de leur valeur comme combustible. La quantité de chaleur que développera leur combustion augmentera en général avec les proportions d'hydrogène et diminuera avec les proportions d'oxygène qu'elles contiennent.

4° La composition du produit de distillation des huiles minérales renseignera les chimistes sur la nature des hydrogènes carbonés qui les constituent en grande partie.

L'auteur a opéré sur des huiles de Bechelbronn, de Schwabwiller (Bas-Rhin), du Hanovre, de Galicie, de Circassie, de Valachie, du Parmesan, de Parme, de Piémont, de Zante, du Canada, de Virginie, de Birmanie, de Chine, de Vagnas, d'Autun, et sur une huile lourde de pins venant de Mont-de-Marsan.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 485.

Sur les propriétés physiques et le pouvoir calorifique des huiles minérales et des pétroles, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

L'auteur a opéré sur les huiles dont l'origine a été indiquée dans le résumé du travail précédent. On y trouvera de nombreux résultats présentés sous forme de tableaux et la place nous manque pour les reproduire dans cette publication.

Mastic pour la pierre et le fer, par M. POLLACK (2).

En faisant un mélange de glycérine et de litharge on produit un mastic excellent pour souder le fer ou la pierre; il réussit également bien pour souder le fer à la pierre.

Ce mastic durcit promptement, et devient inattaquable par l'eau et les acides. CH. L.

Extraction du zinc par voie humide, par M. JUNGKANN (3).

Le procédé de l'auteur consiste à traiter le carbonate de zinc par une dissolution de chlorure de calcium aux environs de l'ébullition :

$$CO^3Zn + CaCl^2 = ZnCl^2 + CO^3Ca,$$

et le chlorure de zinc par la chaux

$$ZnCl^2 + CaOH^2O = CaCl^2 + ZnH^2O^2.$$

L'oxyde de zinc est réduit comme d'ordinaire. CH. I.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 686.
(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CXCII, p. 171.
(3) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CXCII, p. 260.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 5 NOVEMBRE 1869.

Présidence de M. F. Le Blanc.

La correspondance imprimée contient :

Les n°s 73 à 80 du *Journal de l'Agriculture* de M. Barral.

Les n°s 29 à 43 du *Journal d'agriculture pratique* de M. Lecouteux.

Le n° 38 de la *Revue hebdomadaire de chimie* de M. Mène.

Sur la fabrication de la soude au four tournant, par M. Lamy.

Sur un nouveau pyromètre, par M. Lamy.

Mémoire sur la sursaturation, par M. Lecoq de Boisbaudran.

Guide de l'analyse chimique; par M. G. Dal Sie (brochure en italien).

Sur l'acide fluorhydrique, par M. Gore (en anglais).

Tome xiv des *Mémoires de la Société impériale des sciences naturelles de Cherbourg* (1869).

Les n°s 4 et 5 du tome xiii du *Bulletin de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg*.

Les tomes iii, iv et v du *Journal des Sciences naturelles et économiques de Palerme*.

M. Kœnig, secrétaire-archiviste de la Société d'agriculture du Haut-Rhin, adresse le n° 1 du Bulletin de cette Société en demandant l'échange des publications. Cette demande sera soumise au Conseil.

M. Lamy fait connaître un nouveau pyromètre, basé sur la dissociation du carbonate de chaux. Pour une température donnée, cette dissociation donne lieu à une tension d'acide carbonique constante, facile à établir à l'aide d'un manomètre. La difficulté d'obtenir une température constante dans le voisinage de 1100°, et de graduer ainsi

le manomètre pour des températures fixes, est en partie levée lorsqu'on fait usage de l'appareil de chauffage de M. Deville, fondé sur l'emploi des huiles lourdes de pétrole.

M. Friedel attire l'attention de la Société sur les modifications que la connaissance plus complète de la constitution des corps oblige à apporter dans la notion de l'homologie. Il fait remarquer que la substitution de CH^3 à H, qui donne lieu à la production d'un homologue, doit s'effectuer dans la partie inactive de la molécule. Il cite ensuite l'exemple de la benzine et du toluène, pour faire voir que ces deux corps ne doivent pas être considérés comme homologues, mais que l'éthylebenzine est un véritable homologue du toluène. Il pense aussi qu'il faut distinguer entre les homologues normaux et ceux qui renferment des groupes hydrocarbonés plus complexes : l'alcool amylique $C^2H^4OH\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH\\CH^3\end{matrix}\right.$ n'étant pas l'homologue de l'alcool au même titre que l'alcool propylique normal, par exemple.

M. Silva a étudié le phénate, le cyanate et le cyanurate isopropyliques. Ces deux derniers composés n'ont pas été obtenus à l'état de pureté. Le phénate bout entre 175 et 176°.

M. Thiercelin entretient la Société de l'emploi de la strychine dans la pêche à la baleine, et entre dans quelques détails sur les mœurs de ces cétacés.

SÉANCE DU 19 NOVEMBRE 1869.

Présidence de M. F. Le Blanc.

Correspondance imprimée : n° 46 du *Journal d'agriculture pratique* de M. Lecouteux.

M. Gautier fait hommage à la Société d'un exemplaire d'une thèse *sur les Fermentations*, présentée pour l'agrégation de pharmacologie à la Faculté de médecine.

M. Guignet entretient la Société de la composition chimique et de la formation des couches de la grande oolithe de la Haute-Marne, ainsi que de la fumure de ces terrains. Une discussion s'engage entre MM. Guignet, Gautier et Dessaills sur l'emploi des engrais artificiels.

M. Bourgoin résume ses recherches sur l'action du courant sur les sels des alcaloïdes. Cette action, comparable à l'électrolyse des sels ammoniacaux, est généralement accompagnée d'une action oxydante au pôle positif.

Il présente ensuite le résultat de ses expériences sur l'électrolyse des composés en dissolution dans l'eau, expériences propres, d'après lui, à déterminer le groupement moléculaire des corps qui sont décomposés par le courant. Ainsi, dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu d'eau, c'est l'hydrate $SO^3,3HO$, qui subit l'action du courant; pour l'acide azotique c'est l'hydrate $AzO^5,2H^2O^2$. Pour le sulfate de potasse et pour le sulfate de soude en solution sursaturée ou non, l'action porte toujours sur le sel anhydre.

M. Petit a observé que la quantité de sucre diminue dans les vins à mesure qu'ils vieillissent : les vins très-âgés n'en contiennent plus. Il ajoute quelques mots sur le boutage des vins qui se manifeste surtout dans les produits des vignes cultivées dans les terrains marneux; ces vins ne sont pas très-acides, mais ils renferment du tartrate de chaux.

M. Bouchardat entretient la Société de la synthèse de la guanidine, qui est l'un des produits de l'action du gaz ammoniac sec sur le gaz chloroxycarbonique.

M. Salet présente un petit appareil, construit, d'après ses indications, par M. Alvergnat, et destiné à la recherche du soufre et du phosphore.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Étude sur les vidanges de Paris, par M. CHEVALET.

Au moment où l'on se préoccupe avec raison d'utiliser au profit de l'agriculture les eaux de l'égout d'Asnières, il n'est pas sans intérêt de rechercher quelle serait la somme de matières fertilisantes que pourrait fournir la voirie de Bondy, si les produits des fosses d'aisances qu'on y amène chaque jour étaient mieux recueillis.

Tout le monde sait que la plus grande partie de la vidange de Paris est déversée à la Villette, dans un établissement appelé dépotoir. Ces matières sont ensuite refoulées jusqu'à Bondy, au moyen d'une machine à vapeur et d'une conduite longeant le canal de l'Ourcq. Là, elles sont déversées successivement dans huit bassins ayant chacun un hectare de superficie et une contenance de 20,000 mètres cubes. Dans ces bassins se déposent une grande partie des matières solides qui sont transformées en poudrette lorsque vient la belle saison. Quant aux eaux de décantation, un tiers environ est introduit dans des appa-

reils distillatoires analogues à ceux employés dans l'industrie des alcools. Dans cette opération le carbonate d'ammoniaque qui se dégage est saturé par de l'acide sulfurique et donne du sulfate d'ammoniaque. Les deux autres tiers des eaux de décantation sont mélangés avec les eaux sortant des appareils distillatoires, et le tout est finalement rejeté dans l'égout de Pantin, qui se déverse dans la Seine, à Saint-Denis. On retire en moyenne par mètre cube de vidange, 7 à 8 kilogr. de sulfate d'ammoniaque et 30 à 40 litres de poudrette.

J'ai examiné séparément les matières arrivant au dépotoir et les eaux rejetées dans la voirie, et j'ai cherché à y apprécier la quantité d'ammoniaque, de matières azotées et d'acide phosphorique, afin de connaître ce qui a été recueilli, ce qui a été perdu.

Les eaux qui arrivent sur la voirie, comme celles qui en sortent, sont noires, boueuses, nauséabondes, elles renferment :

1° Du carbonate d'ammoniaque et un peu de sulfhydrate d'ammoniaque ;

2° Du sulfate d'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque ; les acides de ces sels proviennent des sulfates et chlorures de fer ou de manganèse introduits dans les fosses pour la désinfection ;

3° Des matières organiques azotées en suspension ; ces matières ne se déposent jamais complétement, quelque prolongé que soit le repos ;

4° Des matières organiques azotées en dissolution et qui donnent aux eaux, après filtration, une teinte d'un brun foncé ; la chaux y détermine un précipité et la liqueur devient jaune pâle ;

5° Des matières minérales, comprenant des phosphates que la chaux précipite presque entièrement, et des sels alcalins, principalement du chlorure de sodium.

Voici la marche que j'ai suivie pour l'analyse :

1° 10 centim. cubes d'eau-vanne sont introduits dans un appareil distillatoire Boussingault avec 190 centim. cubes d'eau distillée. Je distille 100 centim. cubes et les recueille dans 10 centim. cubes d'acide sulfurique titré. J'opère le titrage après avoir chassé par l'ébullition l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique. Dans cette première opération, j'ai la quantité d'ammoniaque volatile par l'action seule de la chaleur.

2° Au résidu de la distillation précédente, j'ajoute 100 cent. cubes d'eau distillée et 1 gr. de carbonate de magnésie, je distille et recueille 100 centim. cubes dans 10 autres centim. cubes d'acide titré, et je continue l'opération comme précédemment. J'ai ainsi l'ammoniaque qui

ne s'était pas volatilisée la première fois, unie qu'elle était à l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

3° A un litre d'eau-vanne j'ajoute 15 gr. environ de chaux éteinte, j'agite et je laisse déposer; l'eau s'éclaircit tout de suite si la quantité de chaux est suffisante, et le précipité qui s'est formé est jeté sur un filtre et séché à 100°.

4° J'évapore à sec une certaine quantité de la liqueur filtrée. Dans ces deux résidus obtenus, je dose seulement l'azote et l'acide phosphorique. L'azote trouvé dans ces deux résidus provient uniquement des matières organiques azotées et non pas des sels ammoniacaux, puisque ces résidus ont été desséchés en présence d'un excès de chaux.

Voici les résultats obtenus sur des échantillons pris dans les fosses du dépotoir.

Moyenne de six échantillons :

	Par litre.
Ammoniaque dégagée par la chaleur	3gr.,204
» » par le carbonate de magnésie	0 ,890
Total	4gr.,094
Azote des matières organiques que la chaux n'a pas précipitées	0 ,063

Je ne donne ni l'azote, ni l'acide phosphorique que la chaux a précipités, parce que, sur une fosse contenant 2,000 mètres cubes, il est impossible d'avoir un échantillon qui représente la moyenne des matières solides tenues en suspension.

L'azote des matières organiques que la chaux n'a pas précipitées ne varie guère avec les échantillons, et je crois ce chiffre intéressant, car il démontre que l'urée s'est transformée entièrement en ammoniaque dans les fosses d'aisance.

Dans un échantillon d'eau-vanne filtrée sans avoir ajouté de chaux, j'ai dosé l'azote après avoir eu le soin d'expulser l'ammoniaque et j'ai trouvé par litre 0gr.094. La chaux précipite donc en azote des matières azotées en dissolution dans ces eaux 0gr.031 par litre.

Résultats obtenus sur les eaux rejetées de Bondy. — Ces eaux étant moins chargées de matières en suspension et coulant à plein tuyau, il est plus facile d'avoir des échantillons moyens.

Moyenne de six échantillons :

	Par litre.
Ammoniaque dégagée par la chaleur	2gr.,140
» » par le carbonate de magnésie	0 ,140
Total	2 ,280

	Par litre.
Azote des matières organiques précipitées par la chaux	0gr.,340
Acide phosphorique	0 ,339
Chlorure de potassium	0 ,946
Chlorure de sodium	6 ,603
Azote des matières organiques non précipitées par la chaux	0 ,057

En examinant les chiffres de mes analyses, on voit que les eaux-vannes tiennent en moyenne, par litre, au dépotoir, 0gr.,890 d'ammoniaque volatile, en présence de la magnésie; et lorsqu'elles sont rejetées de la voirie, 0gr.,140. Ce n'est pas la distillation qui est pratiquée à Bondy qui a pu enlever cette ammoniaque, puisque l'on n'ajoute pas de chaux dans cette opération. J'ai pensé que cette différence provenait de ce que le sulfate d'ammoniaque se trouvait réduit par les matières organiques. Voici quelques expériences confirmant cette manière de voir.

J'ai conservé dans le laboratoire les échantillons bien bouchés, dans lesquels j'avais dosé l'ammoniaque le jour même que l'échantillon avait été prélevé. Au bout de 15 jours, j'ai recherché de nouveau l'ammoniaque.

	PAR LITRE	
	1re fois.	Au bout de 15 jours.
Ammoniaque dégagée par la chaleur	3gr.,209	3gr.,369
Ammoniaque dégagée par le carbonate de magnésie	0 ,879	0 ,344
Totaux	4 ,088	3 ,713

Il ressort de la comparaison de ces deux séries d'analyses :

1° Qu'il a disparu 0gr.375 d'ammoniaque par litre, et cela quoique les échantillons fussent bien bouchés. Reste à expliquer cette disparition ;

2° Que l'ammoniaque volatile par la chaleur a augmenté de 0gr.223 par litre ;

3° Que l'ammoniaque volatile par la magnésie a diminué de 0gr.535 par litre. Dans un échantillon, l'ammoniaque volatile par la magnésie a presque totalement disparu, en même temps qu'augmentait l'ammoniaque volatile par la chaleur, tandis que, dans les autres échantillons, cette aug-

mentation était très-faible ou nulle. M. Verstraet a dit le premier, je crois, que les sulfates employés pour la désinfection se transformaient en sulfures; mes expériences confirmeraient cette manière de voir. En effet, si l'on conserve de l'eau-vanne en vases ouverts, on s'aperçoit qu'il s'en dégage constamment des gaz qui empêchent le dépôt de se former. Le phénomène s'observe beaucoup mieux en conservant des mêmes eaux en vases fermés. Dans ce cas, ces eaux s'éclaircissent à peu près, mais aussitôt qu'on ouvre les vases, les gaz qui étaient en dissolution s'échappent en faisant mousser le liquide, qui alors devient trouble, et l'odeur caractéristique de l'hydrogène sulfuré est des plus manifestes. Je conclus avec M. Verstraet que les sulfates de fer ou de zinc employés jusqu'ici dans les fosses pour en atténuer la mauvaise odeur sont, au bout de quelques jours, la source de gaz infectes. Il faut donc abandonner complétement ce système de désinfection.

J'ai annoncé, au commencement de ce travail, que mon but était de rechercher quelle est la quantité de produits utiles à l'agriculture que reçoit le dépotoir, la quantité qui est recueillie et celle qui est perdue. En examinant mes chiffres, qui ont le défaut, il est vrai, de ne reposer que sur quelques séries d'analyses, par conséquent insuffisants pour représenter une moyenne exacte de l'année, nous pouvons néanmoins apprécier ce qui se passe sur la voirie de Bondy.

En les prenant pour base, nous voyons que chaque mètre cube de vidange contient au dépotoir 3 kilog. 371 d'azote à l'état d'ammoniaque; quant à l'azote des matières organiques et à l'acide phosphorique, ne pouvant pas obtenir des chiffres exacts en opérant directement, nous pouvons les avoir par approximation, sachant ce que 1 mètre cube de vidange produit de poudrette. Or, il arrive sur la voirie de Bondy 600,000 mètres cubes en moyenne de ces matières par année; on en retire environ 20,000 mètres cubes de poudrette pesant 600 kilogr. le mètre cube et dosant en moyenne 1,5 p. 0/0 d'azote; ce sont donc 300 gr. d'azote environ que l'on retire de 1 mètre cube de vidange en fabricant de la poudrette.

D'un autre côté, nous voyons que chaque mètre cube d'eau rejetée contient encore 1 kilogr. 877 d'azote à l'état d'ammoniaque, et 377 gr. d'azote des matières organiques. C'est donc 697 gr. environ d'azote que contiennent les matières organiques de 1 mètre cube de vidange.

Il est distillé environ 200,000 mètres cubes d'eaux-vannes, produisant environ 1,400,000 kilogr. de sulfate d'ammoniaque à 21 p. 0/0 d'azote, ou 294,000 kilogr. d'azote retiré à l'état d'ammoniaque.

Je résume.

Au dépotoir :

Azote de l'ammoniaque : 600,000 mèt. cubes, à 3 kil. 371	4,022,600 kilogr.
Azote des matières organiques : 600,000 mètres cubes, à 697 gr.	418,200 »
Total en azote	2,440,800 »

Il est rejeté en Seine :

Azote de l'ammoniaque : 600,000 mèt. cubes, à 1 kil. 887	1,132,006 kilogr.
Azote des matières organiques : 600,000 mètres cubes, à 397 gr.	538,200 »
	1,470,200 »

Il est recueilli :

20,000 mèt. cubes poudrette, en azote	180,000 »
1,400,000 kil. sulfate d'ammoniaque, en azote	294,000 »
Total en azote	474,000 »

Différence entre l'azote qui entre au dépotoir et la somme de celui qui est rejeté, plus celui qui est recueilli : 496,000 kilogr. Cette différence peut s'expliquer :

1° Par l'ammoniaque qui se dégage constamment dans l'air ; car il faut se rappeler qu'il y a constamment 80,000 mètres carrés d'eaux en évaporation, auxquels il faut ajouter les surfaces consacrées à la dessiccation de la poudrette.

2° Par la disparition de l'ammoniaque, ainsi que je l'ai constaté, et qui ne serait pas moindre, dans mes expériences de 15 jours, de 309 gr. d'azote par mètre cube, soit, pour 600,000 mètres cubes, 185,400 kilogrammes d'azote.

Il est à remarquer que par le système pratiqué à Bondy pour recueillir les matières solides, on jette à la rivière autant de poudrette qu'on en recueille. En effet, les 20,000 mètres cubes de poudrette produits annuellement contiennent environ 180,000 kilogr. d'azote, et les eaux rejetées 204,000 kilogr. d'azote avec 6,000,000 de kilogr. de matières organiques environ, c'est-à-dire de quoi produire 10,000 mètres cubes de poudrette de richesse double; il suffirait pour cela de précipiter ces matières par la chaux.

Ce qui donne du poids à mon observation, c'est que, d'après d'an-

ciennes expériences exécutées au dépotoir, on avait recueilli 70 litres de poudrette en évaporant 1 mètre cube de vidange, tandis qu'on n'en retirait que 33 à 35 litres à Bondy.

Dans un travail remarquable exécuté en 1854 par M. Hervé-Mangon, publié dans le complément du *Dictionnaire des arts et manufactures*, article Egouts, sur les produits du dépotoir, ce savant avait trouvé par mètre cube :

Azote de l'ammoniaque	3k.,069	
Azote du produit solide	0 ,947	

J'ai trouvé :

Azote de l'ammoniaque		3k.,371
Azote des matières organiques		0 ,697
	4 ,016	4 ,068

Ce qui tendrait à prouver que la composition des matières arrivant au dépotoir a peu varié, au moins pour l'azote, depuis 15 années.

Il ressort donc clairement que la plus grande richesse des vidanges se trouve dans les eaux, puisquelles contiennent 3 k. 371 gr. d'azote à l'état d'ammoniaque contre 640 gr. d'azote des matières organiques. Il y aurait donc lieu de changer radicalement le système suivi à Bondy, et à le remplacer par un autre qui consisterait : 1° à précipiter par la chaux, en bassins couverts, les vidanges aussitôt leur arrivée au dépotoir ; 2° à introduire de suite les eaux claires, provenant de la précipitation, dans des appareils distillatoires pour en retirer l'ammoniaque, que l'on convertirait ensuite en sulfate d'ammoniaque.

On atteindrait ainsi un double but. D'un côté, on pourrait mettre aux mains de l'agriculture le double de poudrette et près de 10 millions de kilogr. de sulfate d'ammoniaque; de l'autre, la quantité de vidange accumulée serait tellement réduite qu'elle ne serait plus une gêne pour les habitants voisins de la voirie.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Fremy.

Méthode physique propre à déterminer les groupements moléculaires qui sont décomposés par le courant : application à la recherche des hydrates en dissolution dans l'eau, par M. Edme BOURGOIN.

Cette méthode repose sur le principe suivant, que j'ai démontré expérimentalement et qui découle également des belles recherches de M. Favre : l'eau n'est pas décomposée par le courant électrique.

Si l'eau n'est qu'un milieu très-mobile au sein duquel s'effectue la réaction ; en d'autres termes, si le corps qu'elle tient en dissolution (acide, alcali, sel, hydrate, etc.) subit seul la décomposition, on conçoit qu'il soit possible de préciser cette dernière et par suite de déterminer le groupement moléculaire qui se détruit.

Pour arriver à ce résultat, il convient d'opérer dans deux compartiments égaux, communiquant par une ouverture suffisante pour laisser passer le courant, mais assez petite cependant pour rendre impossible le mélange des deux liquides. On recueille les gaz qui se dégagent à l'un ou à l'autre pôle, on note la température et la pression ; à la fin de l'expérience, on isole les deux compartiments et on soumet à l'analyse les liquides qu'ils contiennent. On possède ainsi toutes les données nécessaires pour résoudre le problème posé plus haut.

Voici, comme exemple, quelques-uns des résultats obtenus.

I. *Acide sulfurique.* — Lorsque l'on acidule de l'eau avec de l'acide sulfurique, l'acide se concentre au pôle positif et la décomposition porte exclusivement sur le groupement $SO^3 3HO$ (1) :

$$SO^3 3HO = \underbrace{(SO^3 + O^3)}_{\text{Pôle positif}} + \ldots\ldots\ldots H^3;$$

au pôle positif, $(SO^3 + O^3) + 3HO = SO^3 3HO + \ldots\ldots O^3$.

On peut ici recueillir indifféremment soit l'oxygène, soit l'hydrogène, parce que l'expérience ne se complique pas de réactions secondaires. Ce résultat a été obtenu avec des solutions comprises entre

$$SHO^4 + 4Aq \quad \text{et} \quad SOH^4 + 250Aq.$$

Dans tous les cas, l'équation précédente se vérifie avec une rigueur absolue.

Ce fait inattendu, indépendant de toute interprétation théorique, donne lieu à plusieurs considérations importantes. Je me bornerai à la suivante :

On admet trois acides sulfuriques, SO^3HO, $SO^3 2HO$, $SO^3 3HO$. Les deux premiers ont été obtenus à l'état cristallisé ; le dernier, déduit plutôt que prouvé, ne repose jusqu'ici que sur un phénomène de contraction : l'expérience précédente légitime non-seulement son existence, mais tend à démontrer que c'est le seul groupement moléculaire qui puisse subsister au sein d'une dissolution, car le courant, n'agissant pas sur l'eau, ne peut décomposer que les corps qui préexistent dans le liquide aqueux.

(1) H = 1 ; O = 8 ; S = 16.

II. *Acide azotique.* — Comme dans le cas précédent, l'acide azotique en solution étendue se concentre au pôle positif. Au pôle négatif, il se dégage d'abord de l'hydrogène; puis ce gaz est successivement remplacé par des vapeurs nitreuses, du deutoxyde d'azote, du protoxyde d'azote et de l'azote; à la fin de l'expérience, le compartiment négatif renferme de l'azotate d'ammoniaque.

En tenant compte de la concentration de l'acide et en recueillant l'oxygène, on trouve que le corps qui subit la décomposition est

$$AzO^5 2H^2O^2.$$

III. *Potasse caustique.* — De l'eau rendue alcaline par de la potasse caustique constitue une solution qui donne lieu aux réactions suivantes :

$$KHO^2 = (KH) + \ldots\ldots O^2;$$

au pôle négatif,

$$(KH) + H^2O^2 = KHO^2 + \ldots H^2.$$

Ainsi, tandis que l'oxygène que l'on recueille au pôle positif provient exclusivement de l'alcali, l'hydrogène tire son origine de deux sources : d'une part, de la potasse décomposée; d'autre part, de l'action du potassium sur l'eau, c'est-à-dire d'une réaction secondaire étrangère à l'action du courant.

IV. *Sulfate de potasse.* — Une solution aqueuse de sulfate de potassium, étendue ou concentrée, se décompose ainsi qu'il suit :

$$SKO^4 = (SO^3 + O) + \ldots\ldots K.$$

Il se présente ici une complication spéciale, sur laquelle il convient d'insister, afin d'avoir une idée nette du phénomène. Indiquons d'abord les résultats que l'on obtient quand on recueille une quantité notable de gaz.

Solution saline concentrée	compartiment	P	30cc
	»	N	30cc

0,494 (SHO^4) ayant exigé pour la saturation	388.5 div. de baryte.
Le compartiment P a exigé	253 div.
Gaz oxygène recueilli	64cc5
Température	19°
Pression corrigée	0,756

Ceci donne pour le poids de l'oxygène :

$$P = 0,014298 \times 64,5 \frac{1}{1+0.00367 \times 19} \frac{0,756 - 0.0163}{0,76} = 0,0839;$$

pour le $\frac{1}{4}$ de l'oxygène contenu dans l'acide mis en liberté et par suite dans le sulfate de potasse décomposé :

$$\frac{0,494 \times 3,53 \times 8}{388,5 \times 49} = 0,0733.$$

Le poids de l'oxygène recueilli est donc notablement plus grand que celui qui répond au sel électrolysé, en admettant que la formule de ce dernier en dissolution est SKO^4. On pourrait croire, d'après cela, que l'eau a participé à la réaction pour son propre compte. Une étude plus attentive démontre qu'il n'en est rien et qu'il faut chercher ailleurs la raison de cette différence.

En effet, lorsque le circuit s'établit, le sel est seul décomposé ; ainsi, par suite de cette décomposition même, la chaîne électrolytique s'établit en partie aux dépens de l'acide et de l'alcali mis en liberté dans chaque compartiment ; cette nouvelle action, d'autant plus faible que l'on se rapproche davantage du début de l'expérience, devient négligeable si l'on se contente de recueillir une petite quantité de gaz, comme on peut le voir ci-après.

Solution saline neutre	compartiment P	30cc
	» N	30cc
Gaz oxygène	16cc9	
Température	19°5	
Pression corrigée	0,757	

A la fin de l'expérience, le compartiment positif devenu acide a exigé pour la saturation 105 div. de baryte. On a donc pour le poids de l'oxygène recueilli :

$$P = 0,0014298 \times 16,9 \frac{1}{1+0,00367 \times 19,5} \frac{0,757-0,0166}{0,76} = 0,0219;$$

pour le $\frac{1}{4}$ de l'oxygène contenu dans le sel décomposé :

$$\frac{0,494 \times 105 \times 8}{388,5 \times 49} = 0,0218.$$

En résumé, le sel anhydre seul est décomposé au début, puis l'acide et l'alcali mis en liberté entrent en réaction pour leur propre compte : l'eau n'est pas décomposée, même lorsque la solution est devenue acide au pôle positif.

C'est peut-être ici le lieu de rappeler que de l'eau additionnée d'eau oxygénée donne, d'après M. A. Baudrimont, volumes égaux d'oxygène

et d'hydrogène, ce qui prouve que, comme dans le cas précédent, le protoxyde d'hydrogène est un milieu neutre qui ne participe pas à la décomposition électrolytique.

V. *Sulfate de soude.* — Il était intéressant de soumettre le sulfate de soude à une étude analogue à la précédente. A quel état ce sel existe-t-il en dissolution sursaturée? On admet généralement, depuis les travaux de Lœwel, que cette dernière consiste en un hydrate à 7 équivalents d'eau, par la raison que cet hydrate se dépose à une basse température; mais cette preuve est évidemment insuffisante. Au surplus, cette conclusion a été récemment contestée par M. Lecoq de Boisbaudran.

L'expérience m'a démontré que le sulfate de soude, même en dissolution sursaturée, se comporte exactement de la même manière que le sulfate de potassium. En voici la preuve

Solution sursaturée	compartiment P	29cc6
	» N	29cc6
Oxygène recueilli		44cc7
Température		19°5
Pression corrigée		0m756

Après l'expérience, le compartiment positif a exigé pour la saturation 264 div. de baryte.

On déduit de là pour le poids de l'oxygène obtenu :

$$P=0,0014298\times 44,7\,\frac{1}{1+0,00367\times 19,5}\,\frac{0,756-0,0166}{0,76}=0,058;$$

pour le $\frac{1}{4}$ de l'oxygène contenu dans le sel décomposé:

$$\frac{0,494\times 264\times 8}{388,5\times 49}=0,055.$$

Les deux quantités (0,058 et 0,055) ne sont pas rigoureusement égales, mais la différence tient à la cause qui a été développée au sujet du sulfate de potasse.

En résumé, une dissolution étendue, concentrée ou sursaturée de sulfate de soude, se décompose ainsi qu'il suit :

$$SNaO^4=(SO^3+O)+\;\ldots\ldots\;Na;$$

au pôle positif,

$$(SO^3+O)+3HO=SO^3 3HO+\;\ldots\ldots\;O,$$

au pôle négatif,

$$Na + H^2O^2 = NaHO^2 + \ldots\ldots H.$$

Si j'osais tirer une conclusion de cette expérience, je dirais que les hydrates du sulfate de soude ne prennent naissance, dans une dissolution sursaturée ou non, qu'au moment même de la cristallisation, car le courant ne peut exercer son action que sur le corps qu'il rencontre en dissolution, c'est-à-dire sur $SNaO^4$; autrement, il faudrait admettre qu'au moment de l'action l'hydrate se scinde en eau et en sel anhydre, ce dernier étant seul ensuite décomposé par le courant.

La méthode que je viens d'exposer est générale : elle permet de définir rigoureusement les groupements moléculaires dissous qui sont décomposés par le courant. Enfin, l'on voit tout le parti que l'on peut en tirer pour déterminer la nature des corps qui préexistent dans les dissolutions, conséquence d'autant plus importante que la science jusqu'à présent ne possédait aucun procédé pour aborder la solution de ce difficile problème.

Recherches sur l'électrolyse des alcalis organiques, par M. Edme BOURGOIN (1).

Un très-petit nombre d'expériences ont été faites jusqu'à ce jour pour déterminer l'action du courant sur les alcalis organiques. Ayant soumis à l'action du courant électrique les sels de delphine en solution aqueuse, Lassaigne et Feneuille ont vu cet alcaloïde se déposer sur l'électrode négatif ; Lassaigne, de son côté, a préparé de la morphine en traitant un macéré d'opium par le même procédé. Ce mode tout nouveau d'expérimentation est ensuite mis à profit par Pelletier et Couerbe dans leur analyse de la coque du Levant, pour déterminer la nature de la picrotoxine ; combinant ce principe, dont la fonction chimique était controversée, avec la morphine, la brucine et la strychnine, la quinine et la cinchonine, ils constatèrent que toutes ces combinaisons étaient détruites par la pile, l'alcaloïde se rendant toujours au pôle négatif et y cristallisant parfois, la picrotoxine étant mise en liberté à l'autre pôle.

A l'époque où elles furent faites, ces expériences présentaient un grand intérêt, car elles démontraient, par exemple, que la morphine ne prend pas naissance sous l'influence des alcalis minéraux, mais préexiste dans l'opium. En effet, « quand on soumet à l'action de la pile

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., t. LXV, p. 186.

« un soluté d'opium, au même instant des flocons nombreux, s'agglo-
« mérant en petite masse, se rassemblent au pôle négatif. Cette matière
« dissoute dans l'alcool donne par évaporation spontanée des cristaux
« de morphine pure, tandis que la matière rassemblée au pôle positif
« présente tous les caractères de l'acide méconique (1). »

Des expériences qui précèdent, on a tiré la conclusion suivante : quand on soumet à l'influence d'un courant électrique un sel à base d'alcali organique, l'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif.

Telle est la loi qui a été formulée.

J'ai repris cette étude et j'ai reconnu qu'indépendamment de ce résultat général, il se produit toujours des réactions secondaires qui ont échappé jusqu'ici aux expérimentateurs.

Rappelons d'abord que l'action du courant sur le sulfate neutre d'ammoniaque doit être représentée par l'équation suivante :

$$SO^3AzH^4O = \underbrace{(SO^3 + O)}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{AzH^4}_{\text{Pôle N.}} \qquad (1)$$

On a ensuite au pôle positif :

$$(SO^3 + O) + 3HO = SO^33HO + O;$$

Au pôle négatif :

$$AzH^4 = AzH^3 + H.$$

Comme les gaz qui se dégagent ne contiennent pas d'azote pendant toute la durée de l'expérience, il en résulte que l'ammoniaque est entièrement régénérée, une partie étant seulement entraînée par les bulles gazeuses qui se dégagent avec une grande rapidité dans le compartiment négatif.

Cela posé, voici le résultat de mes recherches sur les alcalis organiques.

I. Électrolyse de l'atropine. 1° *Sulfate neutre d'atropine.* — Dès que le courant est établi, la décomposition a lieu, et de nombreuses bulles se dégagent de chaque compartiment. Peu à peu l'action se ralentit et l'électrode négatif se recouvre de cristaux d'atropine pure ; en effet, si on lave ces cristaux et si on les dissout dans l'eau bouillante, la solution ne donne pas trace de précipité par le chlorure de baryum.

Au début, il ne se dégage que de l'oxygène au pôle positif ; après

(1) H = 1; O = 8; S = 16.

douze heures, ce gaz renferme de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et le compartiment positif possède une coloration jaune très-accusée.

Analyse du gaz après douze heures :

Vol. gaz.	257	$C^2O^4 = 11.$
Après l'action de la potasse.	246	
» » du pyrogall.	14	$O^2 = 232.$
» » du chlorure acide.	1,8	$C^2O^2 = 12.2.$

On déduit de là :

$$C^2O^4 = 4.28$$
$$C^2O^2 = 4.75.$$
$$O^2 = 90.66.$$
$$Az = 0.31 \quad (1).$$

2° *Sulfate acide d'atropine.* — La réaction s'effectue avec une grande énergie, et dès les premiers instants le compartiment positif prend une belle coloration jaune.

Premier gaz :

Vol. gaz.	246	$C^2O^4 = 2.5.$
Après la potasse.	242.2	
» l'acide pyrogall.	12.2	$O^2 = 230.8.$

Le résidu (12.2) a brûlé avec une belle flamme bleue. Il contient donc de l'oxyde de carbone, et peut-être aussi un autre gaz. Pour éclaircir ce dernier point, 300cc de gaz ont été recueillis après le traitement par la potasse et l'acide pyrogallique; il est resté 12cc d'un gaz entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre. Il résulte de cette expérience qu'il ne se dégage au pôle positif qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Voici, du reste, la composition du gaz après vingt-quatre heures :

$$C^2O^4 = 8.3.$$
$$C^2O^2 = 3.8.$$
$$O^2 = 87.9.$$

Après trois jours, la solution positive était toujours nuancée d'une magnifique coloration jaune, tandis que la solution négative était encore incolore. La composition du gaz n'avait pas, du reste, changé sensiblement.

$$C^2O^4 = 7.8.$$
$$C^2O^2 = 3.8.$$
$$O^2 = 88.4.$$

(1) L'azote contenu dans ce gaz et dans les analyses qui vont suivre provient d'une petite quantité d'air dont il est difficile d'éviter la présence d'une manière absolue.

Mais voici un autre résultat plus remarquable encore et bien digne de fixer l'attention : le compartiment positif a présenté pendant tout le cours de l'expérience l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes amères, tandis que, d'autre part, le liquide négatif précipité par la potasse caustique a donné d'abondantes fumées blanches en présence d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, ce qui indique la présence de produits ammoniacaux, dont il reste à déterminer la nature par une étude plus approfondie.

Les faits que je viens d'exposer ne sont pas sans intérêt. Ils viennent à l'appui de ce que j'ai démontré dans un autre travail, à savoir que les phénomènes secondaires qui s'observent au pôle positif ne sont que des combustions provoquées par l'oxygène ; en d'autres termes, que le courant n'a, en réalité, en chimie organique comme en chimie minérale, qu'une action unique, fondamentale : il décompose un sel en deux parties, l'une basique (hydrogène ou métal), qui va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments du sel est mis en liberté ou pôle positif. Les autres phénomènes sont étrangers à l'action du courant et n'apparaissent plus dès lors, pour la plupart, que comme un cas particulier de l'oxydation des matières organiques.

Pour en revenir à l'atropine, on sait, d'après les recherches de Pfeiffer, Kraut et Ludwig, que cet alcaloïde donne, entre autres produits, de l'acide benzoïque, quand on le traite par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ; on peut en conclure que cet acide, ou peut-être l'essence d'amandes amères, est vraisemblablement l'un des générateurs prochains de l'atropine.

II. Électrolyse de la brucine. 1° *Sulfate neutre de brucine.* — L'électrolyse de ce sel s'effectue aisément. Après quelques instants, on voit apparaître une belle auréole rouge autour de l'extrémité inférieure de l'électrode positif ; cette auréole s'agrandit peu à peu, envahit bientôt tout le compartiment correspondant, qui finit par prendre une couleur rouge sang, coloration qui est précisément celle que prend la brucine quand on la traite par l'acide nitrique.

Chose remarquable, le dégagement gazeux est nul au pôle positif, tandis que l'on obtient de l'hydrogène à l'autre pôle pendant toute la durée de l'expérience : tout l'oxygène mis en liberté est absorbé et sert à oxyder la brucine. On remarque de plus que la coloration rouge n'est pas due à la formation d'un composé nitré, mais à une oxydation directe.

2° *Sulfate acide de brucine.* — Dès que le circuit est établi, le compartiment positif prend une magnifique couleur rouge : cet effet est ins-

tantané et peut être utilisé pour faire une belle expérience de cours.

L'oxydation est très-énergique et le gaz renferme, dès le début, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

	Gaz après 4 heures.	Après 24 heures.
C^2O^4 =	18.6.	4.4.
C^2O^2 =	10.9.	5.8.
O^2 =	77.9.	89.1.
Az. =	0.6.	0.7.

Après vingt-quatre heures, la coloration rouge sang avait fait place à une belle coloration jaune, et de petits cristaux incolores commencèrent à se déposer dans le compartiment négatif encore acide. Ces cristaux durs et grenus, ayant été bien lavés, furent dissous dans l'eau bouillante; la solution ainsi obtenue était acide au papier de tournesol et a donné un abondant précipité avec le chlorure de baryum. Ces cristaux, qui prenaient une coloration rouge par l'acide nitrique, constituaient donc un sulfate acide de brucine.

III. Électrolyse de la strychnine. 1° *Sulfate neutre de strychnine.* — La dissolution de ce composé conduit mal le courant. Il se dégage lentement de l'oxygène d'un côté, de l'hydrogène de l'autre, puis l'électrode négatif se recouvre de strychnine en masse confusément cristallisée; enfin le compartiment positif prend, vers la fin de l'expérience, une légère coloration jaune, ce qui est l'indice d'une combustion, mais cette combustion ne s'effectue que dans des limites très-restreintes, et ne paraît se manifester que lorsque la solution est devenue acide au pôle positif.

2° *Sulfate acide de strychnine.* — La solution de sulfate de strychnine très-légèrement acidulée, se remplit après quelques instants, mais seulement dans le compartiment négatif, d'une multitude de petits cristaux bien définis.

Dès le début, le gaz qui se dégage au pôle positif renferme de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Bientôt, une belle coloration jaune se manifeste dans le compartiment positif, et, chose remarquable, les cristaux disparaissent rapidement de la solution négative qui redevient limpide et reste incolore pendant toute la durée de l'expérience. Après deux jours, l'électrode négatif s'est recouvert d'une couche de strychnine confusément cristallisée.

Analyse du gaz après 36 heures :

Vol. gazeux,	252.5	$C O^4$ = 3.5.
Par la potasse,	249	
» l'acide pyrogallique,	8.5	O^2 = 240.5.
» le chlorure acide,	1.5	C^2O^2 = 7.

D'où :

$$C^2O^4 = 4.4.$$
$$C^2O^2 = 2.7.$$
$$O^2 = 95.2.$$
$$Az. = 0.7.$$

Lorsque l'on opère sur une solution très-acide de sulfate de strychnine, le compartiment positif prend immédiatement une teinte jaune, et la combustion est très-énergique, comme on peut le voir ci-après :

Vol. gazeux,	148	$C^2O^4 = 9.5.$
Par la potasse,	138.5	
» l'acide pyrogall.	9.5	$O^2 = 129.$
» le chlorure acide,	»	$C^2O^2 = 9.5.$

Ce qui donne :

$$C^2O^4 = 6.4.$$
$$C^2O^2 = 6.4.$$
$$O^2 = 87.2.$$

IV. Électrolyse de la codéine. 1° *Sulfate neutre.* — Tandis que le dégagement gazeux est assez vif dans le compartiment négatif, il est sensiblement nul dans l'autre compartiment, qui prend une couleur jaune, puis une couleur jaune orangé. Il se dépose ensuite des cristaux de codéine sur l'électrode négatif.

2° *Sulfate acide.* — L'action est très-énergique : la solution positive prend de suite une magnifique couleur jaune qui passe rapidement au jaune orangé, phénomène qui est précisément celui que l'on observe quand on fait réagir l'acide nitrique sur l'alcaloïde. Aussi les premières bulles gazeuses renfermaient-elles de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Analyse du gaz après 24 heures :

Vol. gazeux	241	$C^2O^4 = 14.5.$
Après l'action de la potasse,	226.5	
» l'acide pyrogall.,	18	$O^2 = 208.5.$
» chlorure acide,	1.5	$C^2O^2 = 16.5.$

D'où l'on déduit :

$$C^2O^4 = 6.$$
$$C^2O^2 = 6.7.$$
$$O^2 = 86.5.$$
$$Az. = 0.8.$$

V. Électrolyse de la quinine. — Les expériences électrolytiques que j'ai faites sur le sulfate de quinine conduisent à des résultats analogues aux précédents. Notons cependant qu'une dissolution neutre de sulfate

de quinine conduit si mal le courant que la décomposition n'a lieu qu'avec la plus grande difficulté, à telle point que cette expérience par laquelle j'ai commencé ces recherches, m'aurait fait croire tout d'abord que les sulfates neutres des alcaloïdes ne se prêtaient pas à une décomposition électrolytique.

L'électrolyse du sulfate acide de quinine s'effectue au contraire fort bien : le compartiment positif prend une coloration rouge qui finit par devenir très-foncée, et le gaz positif consiste en un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

On peut tirer des expériences que je viens d'exposer en abrégé les conclusions suivantes :

1° Le courant décompose les sels des alcaloïdes à la manière des sels minéraux et du sulfate d'ammoniaque, c'est-à-dire que l'élément basique se rend au pôle négatif, tandis que le reste des éléments du sel est mis en liberté au pôle positif.

2° Dans une solution acide, plus difficilement neutre, le liquide positif prend une coloration qui est précisément celle que l'on obtient directement par l'acide azotique, d'où il suit qu'elle est indépendante de la formation de tout composé nitré.

3° Le gaz qui se dégage au pôle positif renferme non-seulement de l'oxygène, mais encore de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, parfois à volumes égaux.

4° Indépendamment de ces gaz, il se forme des produits variés, notamment des ammoniaques composées, résultant du dédoublement des alcaloïdes sous l'influence de l'oxygène qu'opère une combustion graduelle, d'autant plus énergique que la dissolution est plus acide.

Ce dernier résultat est important, car il fait entrevoir la possibilité de mettre en évidence quelques-uns des générateurs des alcalis organiques, espérance légitimée par l'action du courant sur l'atropine.

Considérées à ce point de vue, ces expériences, que je me propose de continuer, prennent une importance toute particulière et promettent d'amener la découverte de faits qui pourront peut-être un jour être utilisés pour reconstituer synthétiquement les alcalis organiques naturels.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les spectres de quelques gaz dans les tubes de Geissler, par M. A. WÜLLNER (1).

L'auteur a étudié l'influence de la pression du gaz, dans les tubes de Geissler, sur la couleur et le spectre de l'arc électrique.

Le courant commence a passer à travers un tube rempli d'hydrogène, sous la pression de 135^{mm}; la lumière est blanche, mais très-faible; c'est seulement à 100^{mm} de pression, que la lumière est assez intense pour pouvoir l'observer avec un spectroscope; le spectre est alors continu. En diminuant la pression dans le tube, on voit apparaître une lumière rougeâtre, et avec elle le spectre ordinaire de l'hydrogène; sous une pression de 2 à 3 millimètres le spectre continu a disparu complétement. Mais si on réduit la pression jusqu'à quelques fractions de millimètre, la lumière rougeâtre se change en vert, et dans le spectre on voit se grouper des raies; en même temps, la résistance dans le tube est tellement grande que le fil de platine qui est en communication avec le pôle positif, se courbe et fond.

Pour l'oxygène l'auteur a observé des changements analogues. Le courant ne commence à passer qu'à une pression de 46^{mm}. De 28 à 30 millimètres la lumière est blanchâtre.

Sous une pression de 18 à 20 millimètres, la lumière est violette et elle montre le spectre ordinaire de l'oxygène. En raréfiant le gaz de plus en plus, on voit apparaître d'abord un spectre continu, et enfin, à une pression de fractions de millimètre, un spectre avec des raies brillantes sur un fond noir.

Dans le cas de l'azote, le courant passe à 64 millimètres; à 18 mètres de pression le spectre ordinaire de l'azote était complétement déve-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 238, 1869.

loppé ; si la pression descend au-dessous d'un millimètre, l'intensité de la lumière diminue et le spectre disparaît peu à peu. On ne pouvait observer qu'un spectre.

Nouvelles observations sur la phosphorescence des gaz raréfiés, par M. MORREN (1).

Quand on place dans un tube à boules, et en proportions convenables, les divers gaz qui produisent le mieux la phosphorescence, et que l'on choisit, en faisant le vide, le moment où les gaz commencent à laisser passer le courant, il se forme au pôle positif un dépôt jaunâtre pulvérulent. Lorsqu'on interrompt le courant brusquement, la phosphorescence apparaît, mais seulement autour du dépôt jaunâtre qui en est le siége, car si l'on fait un vide plus parfait on voit le dépôt s'étendre et la phosphorescence s'étendre régulièrement avec lui.

Si l'on met les mêmes gaz dans un tube à boules avec des électrodes suffisamment rapprochées pour que, sous la pression ordinaire, l'étincelle puisse jaillir, le même dépôt blanc se forme au pôle positif, et en faisant arriver continuellement le mélange gazeux à mesure qu'il se fixe dans le dépôt solide, on obtient ce dépôt en grande quantité. Si l'on met une parcelle de cette matière solide dans un tube à boules avec un mélange d'oxygène et d'azote qui, seul et raréfié, ne donnerait jamais la phosphorescence, elle apparaît aussitôt, émanant du corps placé dans le tube. Ce corps analysé est formé d'acide sulfurique anhydre et de composés nitreux.

L'auteur pense que ce sont ces évolutions moléculaires de corps passant, à de basses pressions et sous l'influence électrique, de l'état gazeux à l'état solide, et réciproquement, qui produisent les faits de phosphorescence observés. Lorsque la tube est disposé de façon à ce qu'on puisse faire une observation spectrale, on reconnaît toujours l'oxygène et l'azote dans le tube. La présence d'un acide oxygéné volatil est aussi indispensable; l'auteur a réussi avec les acides carbonique, sulfureux, sulfurique anhydre et l'acide azotique monohydraté. La phosphorescence a lieu avec l'oxygène et l'azote purs réunis lorsque le courant se prolonge : il se forme des composés nitreux et peut-être même de l'acide azotique. L'azote et l'oxygène isolés sont inertes.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1860.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur le vanadium, par M. H. E. ROSCOE (1).

Sur les chlorures de vanadium et le vanadium métallique. — Dans la première partie de ce travail l'auteur a fait connaître un azoture de vanadium qui, étant la seule combinaison non oxygénée de ce métal, devait pouvoir servir à en préparer les chlorures et peut-être le métal lui-même. La méthode indiquée pour obtenir cet azoture et qui consiste à traiter les oxychlorures par l'ammoniaque, ne se prête pas à la préparation de grandes quantités, à cause de la violence de la réaction qui peut occasionner des pertes. On l'obtient plus aisément en chauffant au rouge blanc le métavanadate d'ammonium AzH^4VO^3 dans un courant de gaz ammoniac sec. On peut aussi remplacer le métavanadate par l'oxyde V^2O^3 chauffé dans un tube de platine. L'azoture ainsi obtenu renferme 79,6 p. % de vanadium et 20,2 d'azote (la théorie indique $V = 78,6$ et $Az = 21,4$).

L'auteur a obtenu les trois chlorures VCl^4, VCl^3 et VCl^2.

Tétrachlorure de vanadium VCl^4. — On l'obtient à l'état d'un liquide volatil, rouge-brun, lorsqu'on chauffe l'azoture de vanadium au rouge dans un courant de chlore sec ; l'azoture se volatilise complétement et le chlorure distille ; on le purifie en le redistillant dans un courant de chlore, puis d'acide carbonique. Ce chlorure se forme aussi dans la préparation de l'oxytrichlorure de vanadium (trichlorure de Berzelius) par l'action du chlore sec sur un mélange de trioxyde et de charbon ; la couleur foncée du produit est due à la présence du tétrachlorure. On peut transformer tout l'oxytrichlorure en tétrachlorure en faisant passer, à plusieurs reprises, sur du charbon rouge les vapeurs de l'oxychlorure mélangées de chlore.

Le tétrachlorure de vanadium bout d'une manière constante à 154° (corrigé) sous la pression normale ; à chaque distillation, il reste dans l'appareil un résidu solide qui est du trichlorure. La densité de vapeur de ce tétrachlorure, prise à 210°, a été trouvée égale à 99,06 (ou 6,86), au lieu de 96,6 (ou 6,69) ; le résultat est altéré par une décomposition partielle en chlore et trichlorure. Mais en volatilisant le chlorure dans une petite ampoule et faisant arriver les vapeurs dans un ballon chauffé au-dessous du point d'ébullition du tétrachlorure, cette cause d'erreur disparaît, et l'on obtient à 205° le nombre théorique

(1) *Chemical News*, t. XX, p. 37.
(2) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, t. X, p. 362.

96,6; à 215° ce chiffre s'abaisse à 93,3, ce qui indique un mélange de chlore provenant d'une décomposition partielle. La densité du tétrachlorure liquide à 0° est égale à 1,8584; il ne se solidifie pas à-18°. Il ne se combine à aucune température avec une plus grande quantité de chlore.

Le dédoublement de VCl^4 en Cl et VCl^3 n'a pas seulement lieu à l'ébullition; il se produit aussi peu à peu à la température ordinaire et provoque la rupture des tubes scellés dans lesquels on le conserve. L'eau le décompose et donne une solution bleue, ne décolorant pas les couleurs végétales, ce qui a lieu si l'on dirige dans l'eau le chlorure réduit en vapeur. Le tétrachlorure du vanadium agit violemment sur l'alcool et sur l'éther, en donnant des liquides rouges, dont l'auteur poursuit l'étude. Chauffé avec du brome, il ne s'y combine pas, mais donne au contraire du trichlorure.

Trichlorure de vanadium VCl^3. — C'est un corps solide, cristallisé en belles tables, couleur fleur de pêcher, ressemblant beaucoup au sesquichlorure. Il ne se volatilise pas dans un courant d'hydrogène; chauffé à l'air, il se transforme en pentoxyde. Chauffé dans un courant d'hydrogène il perd d'abord un atome de chlore pour se transformer en bichlorure, puis, à une température plus élevée, il perd tout son chlore et fournit une poudre grise, brillante, de vanadium métallique.

Le trichlorure de vanadium tombe en déliquescence à l'air en donnant un liquide brun. On l'obtient en décomposant le tétrachlorure par l'ébullition ou en l'abandonnant à la décomposition lente; il suffit pour le purifier de le chauffer à 160° dans une atmosphère d'acide carbonique. Sa densité à 18° est égale à 3,00. Traité par l'eau, il ne se dissout pas immédiatement, mais dès que les cristaux sont humectés, ils donnent un liquide brun, devenant vert par l'addition d'acide chlorhydrique et renfermant un sel hypovanadique.

Bichlorure de vanadium VCl^2. — Il forme de belles tables micacées, vert pomme, qu'on obtient en faisant passer un mélange d'hydrogène et de vapeur de tétrachlorure à travers un tube chauffé au rouge vif. Si la température est trop élevée, il est mélangé de chlorures inférieurs et de métal. Il est très-hygroscopique et forme avec l'eau une solution violette. Densité à 18° = 3,23.

Vanadium métallique V = 51,3. — On ne peut l'obtenir par réduction d'aucun de ses composés oxygénés, et toutes les indications fournies par les auteurs sont inexactes. Les seules méthodes qui permettent de l'obtenir sont la réduction d'un chlorure exempt d'oxygène par l'hy-

drogène, avec ou sans l'aide de sodium, ou celle de l'azoture par l'hydrogène; mais cette dernière réduction n'est que très-incomplète. Malgré la simplicité apparente de la première de ces méthodes, il est très-difficile d'obtenir du vanadium parfaitement exempt d'oxygène, car, quoique inaltérable à l'air, à la température ordinaire, il est si avide d'oxygène au rouge, qu'il faut avoir soin d'éviter la présence de traces d'air ou d'humidité pendant sa préparation; or, comme celle-ci est longue, il est difficile d'éviter l'entrée d'un peu d'air par diffusion dans le tube où l'on opère. La réduction ne peut s'opérer que dans une nacelle de platine disposée dans un tube de porcelaine, parce que le métal attaque le verre et la porcelaine et que, pour un tube, le platine est trop poreux au rouge blanc. En outre, il est très-dificile d'obtenir du tétrachlorure parfaitement sec et exempt d'oxygène. La réduction exige 40 à 80 heures, suivant la quantité de bichlorure à réduire; quant tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, il reste finalement dans la nacelle une poudre grisâtre tout à fait exempte de chlore.

Le métal ainsi obtenu, examiné au microscope, apparaît sous forme d'une masse cristalline, ayant l'éclat de l'argent et réfléchissant fortement la lumière. Il ne s'altère pas à l'air, même à 100°, et peut être chauffé à 100° avec de l'eau, sans augmenter de poids. Il ne fond, ni ne se volatilise au rouge vif dans un courant d'hydrogène. Projeté dans une flamme, il brûle en répandant de brillantes étincelles. Chauffé dans l'oxygène, il brûle avec éclat en donnant de l'acide vanadique; à l'air, il brûle plus lentement en fournissant un oxyde brun, peut-être du sous-oxyde V^2O, qui absorbe peu à peu plus d'oxygène, en devenant incandescent et en donnant successivement du trioxyde noir, du tétroxyde bleu et de l'acide vanadique.

La densité du vanadium à 15° est égale à 5.5; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, même à chaud. L'acide sulfurique le dissout à chaud en donnant un liquide jaune; l'acide fluorhydrique le dissout lentement, avec dégagement d'hydrogène; l'acide azotique concentré ou étendu l'attaque énergiquement, en donnant une solution bleue. Fondu avec de la soude, il donne du vanadate, avec dégagement d'hydrogène. Chauffé dans un courant de chlore, il donne du tétrachlorure, et dans un courant d'azote, il se transforme en monoazoture.

Le vanadium, en se transformant en pentoxyde, absorbe 77,94 p. °/₀ de son poids d'oxygène (la quantité théorique est de 77,98); un autre échantillon n'en avait absorbé que 70,8 p. °/₀, ce qui indique qu'il renfermait de l'oxyde.

Extraction de l'indium, par M. BOETTGER (1).

L'auteur modifie ainsi le procédé pour extraire l'indium du zinc de Freiberg. La masse noire, qui reste après la dissolution incomplète du zinc dans l'acide chlorhydrique, est arrosée d'acide azotique de 1,2 de densité et chauffée ainsi jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses et jusqu'à sa transformation en un sédiment blanc. On ajoute ensuite au tout un excès d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe pendant quelque temps pour transformer tous les azotates en sulfates qu'on reprend alors par une grande quantité d'eau distillée bouillante. On filtre la solution après refroidissement et on la traite par un courant d'hydrogène sulfuré; on fait bouillir de nouveau, pour redissoudre le sulfure d'indium qui a pu se précipiter avec d'autres métaux et après une nouvelle filtration; on ajoute à la liqueur un excès d'ammoniaque qui produit un précipité ocreux d'oxyde d'indium ammoniacal retenant de l'oxyde de fer et un peu d'oxyde de plomb. On redissout ce dépôt, bien lavé, dans l'acide sulfurique étendu qui sépare les dernières traces de plomb, puis on introduit dans la liqueur filtrée et froide des barreaux de zinc *chimiquement pur*. Après quelques heures tout l'indium, exempt de fer, se trouve précipité sur le zinc à l'état d'une masse spongieuse légère. Si l'indium se trouvait encore un peu ferrugineux, on le redissoudrait dans de l'acide chlorhydrique et on le précipiterait de nouveau par du zinc pur.

Sur la solubilité du soufre dans les huiles de houille, par M. E. PELOUZE (2).

Les huiles de houille qu'on obtient en distillant les goudrons des usines à gaz ne dissolvent à la température ordinaire qu'une très-faible proportion de soufre, environ 2 pour 100, tandis que lorsqu'on se rapproche de leur point d'ébullition elles peuvent en dissoudre près de la moitié de leur poids.

Ainsi, avec une huile pesant 26°,5, d'une densité de 0,885 et distillant de 146 à 200°, on a dissous :

A une température de	15°	2gr.,3	de soufre.
—	40°	5 ,6	—
—	65°	10 ,6	—
—	100°	25 ,0	—
—	110°	30 ,3	—
—	130°	43 ,2	—

(1) *Polytech. Notizblatt*, 1869, p. 161. — *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 468.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1179.

Aussitôt que la température s'abaisse, le soufre se précipite à l'état cristallin, en sorte que, par exemple, ayant dissous à 130° 43gr,2 de soufre, si l'on refroidit à 15°, température à laquelle l'essence n'en dissout que 2gr,3, on a un dépôt de 40gr,9 de soufre en cristaux dans un liquide qui, successivement chauffé et refroidi, peut dissoudre et déposer de nouvelles quantités de soufre.

Ces propriétés dissolvantes des huiles de houille peuvent êtres utilisées industriellement pour l'extraction du soufre des solfatares pauvres et notamment des matières ayant servi à l'épuration du gaz de l'éclairage par le procédé Laming. On doit employer à cet usage les huiles lourdes de houille qui ne valent que 8 à 10 francs les 100 kilogrammes et qu'on retrouve presque entièrement après chaque opération.

Note sur l'adhérence de l'hydrogène aux métaux, par M. de LA RIVE (1).

L'auteur, à propos d'un récent travail de M. d'Almeida, rappelle que, dès l'année 1843 (2), il a démontré que la propriété dont jouit le zinc amalgamé de n'être pas attaqué par l'acide sulfurique étendu d'eau, est due à l'adhérence de l'hydrogène sur la lame plongée dans la solution acide.

M. de la Rive a constaté que le zinc amalgamé, que le cadmium, plongés dans de l'eau acidulée par un vingtième d'acide sulfurique en volume, cessent bientôt d'être attaqués quand on opère à la pression ordinaire ; que, si l'on fait le vide au-dessus de ce liquide, les bulles d'hydrogène se dégagent de nouveau en abondance ; et que, si on rend l'air dans l'appareil, les bulles de gaz, encore adhérentes aux métaux, s'aplatissent aussitôt et l'action chimique s'arrête.

Sur le réactif le plus sensible de l'eau oxygénée, par M. C. F. SCHOENBEIN (3).

Les extraits des graines bleuissent la teinture de gayac contenant de l'eau oxygénée, et sous ce rapport l'orge germée se distingue principalement. En ajoutant à de l'eau qui contient un millionième d'eau oxygénée quelques gouttes de teinture de gayac et puis de l'extrait de malt, le liquide se colore assez rapidement en bleu. Même une solution ne contenant qu'un dix-millionième d'eau oxygénée fournit encore une teinte bleue assez prononcée.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e sér., t. XVI, p. 227.
(2) *Archives de l'Électricité*, t. III, p. 161 (1843), et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1843).
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CV, p. 218, 1868.

C'est au moyen de ce réactif que l'auteur a pu constater que l'alcool absolu, qui a été agité avec l'air à la lumière solaire, renferme de l'eau oxygénée; il en est de même de l'alcool qui a été conservé au contact de l'air à la lumière diffuse. Dans l'obscurité, l'oxygène ne paraît pas réagir sur l'alcool.

D'après ces faits, il faut préparer la solution de gayac avec de l'alcool exempt d'eau oxygénée, conserver la teinture dans l'obscurité et, avant de l'employer, se convaincre de sa pureté en ajoutant un peu d'eau et d'extrait de malt; la liqueur ne doit pas bleuir.

L'auteur a pu découvrir aussi par ce réactif la présence d'eau oxygénée dans l'atmosphère; l'eau de pluie en contient toujours. La mousse de platine, le charbon, en général toutes les substances qui décomposent l'eau oxygénée, enlèvent à l'eau de pluie la propriété de bleuir la teinture de gayac; fait qui prouve que la réaction n'est pas due à l'ozone dissous dans l'eau.

De quelques propriétés du chlorosulfure de phosphore, par M. CHEVRIER (1).

Le chlorosulfure $PSCl^3$ est un liquide incolore, assez mobile, d'une odeur vive et irritante. Il bout à 124°5 sous la pression de 750mm. A 20° sa densité est 1,636. Sa densité de vapeur est 5,9; la formule précédente, correspondant à 4 volumes, exige 5,85.

L'eau le décompose lentement en acides phosphorique, chlorhydrique et sulfhydrique. Le chlore l'attaque en donnant du perchlorure de phosphore et du bichlorure de soufre. Le potassium et le sodium ne le décomposent que s'ils sont fondus, l'action est violente avec le premier de ces métaux. Le mercure est le seul métal qui l'attaque à la température de l'ébullition.

Parmi les oxydes anhydres et secs, on n'a constaté d'action qu'avec ceux de mercure et d'argent. Avec les hydrates alcalins il se forme un sulfoxyphosphate, du chlorure et un peu de phosphate.

Ce corps est attaqué vivement par les agents oxydants, l'acide nitrique concentré, le permanganate de potasse. Il fournit, par sa réaction sur l'acétate de soude fondu, un liquide incolore doué d'une odeur désagréable.

Sur l'oxysulfocarbamate d'ammonium, par M. E. MULDER (2).

Par l'action de l'ammoniaque sur l'oxysulfure de carbone, M. Berthe-

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1174.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 57, 1869

lot (1) a obtenu un composé CAz^2H^6OS, auquel il donne le nom de carbamate d'ammonium oxysulfuré. L'auteur a préparé le même corps en faisant passer de l'oxysulfure de carbone à travers une solution alcoolique d'ammoniaque ; l'oxysulfocarbamate d'ammonium se dépose sous forme de cristaux incolores, très-solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse donne avec l'acétate de plomb un précipité gélatineux qui noircit après quelque temps. En ajoutant à sa solution un peu de perchlorure de fer, on obtient une liqueur rouge, dans laquelle un excès du réactif produit un précipité rouge clair ; en même temps il y a dégagement de gaz. Le chlorure de baryum ne précipite que lorsqu'on chauffe. Le nitrate d'urane fournit un précipité d'un jaune clair, soluble dans un excès du sel d'urane. Avec le sulfate de cuivre on obtient un précipité blanc, qui noircit à chaud. L'acide chlorhydrique décompose l'oxysulfocarbamate d'ammonium avec dégagement de gaz.

L'oxysulfure de carbone paraît se combiner à froid avec le sulfure d'ammonium, avec formation d'un corps jaune ; mais cette substance dégage déjà de l'hydrogène sulfuré à la température ordinaire et se transforme en oxysulfocarbamate d'ammonium.

Pour exprimer la constitution de l'oxysulfocarbamate d'ammonium on peut établir les deux formules :

$$CO{<}{}^{AzH^4S}_{AzH^2} \quad \text{ou} \quad CS{<}{}^{AzH^4O}_{AzH^2}$$

L'auteur préfère la dernière, parce que le composé perd plus facilement l'oxygène que le soufre.

Action de l'essence d'amandes amères sur le carbamate d'ammoniaque. — Un mélange de carbamate d'ammonium et d'aldéhyde benzoïque se solidifie après quelque temps dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique. La masse solide possède, après des lavages à l'éther et à l'eau, la formule $2(C^7H^6).AzO.COAzH^2$, et la réaction peut être exprimée par l'équation :

$$AzH^4O.CO.AzH^2 + 2C^7H^6O = 2(C^7H^6)AzO.COAzH^2 + 2H^2O.$$

En chauffant ce corps avec de l'alcool et en filtrant, il se forme des cristaux d'hydrobenzamide.

Aldéhyde benzoïque et oxysulfocarbamate d'ammonium. — Si l'on ajoute de même à de l'oxysulfocarbamate d'ammonium de l'aldéhyde ben-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. 18, p. 7 (1868).

soïque, on obtient un corps qui, au bout de quelque temps, lavé à l'éther, se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Une ébullition avec l'eau le décompose. Sa formule est $2(C^7H^6)AsO.CS.AsH^2$.

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers de l'acroléine, il se sépare une huile jaunâtre qui, lavée à l'eau et séchée dans le vide, se solidifie peu à peu. L'analyse de ce corps, qui est insoluble dans tous les dissolvants, n'a pas conduit à une formule acceptable. Voici les chiffres donnés par l'analyse : C = 40,4p.C. H = 6,6 à 6,9. S = 23,2 à 23,9.

Sur le pyrophosphate acide de sodium, par M. J. BAYER (1).

Ce sel forme de grands prismes hexagonaux aplatis et transparents, renfermant $Na^2H^2P^2O^7 + 6H^2O$, s'effleurissant lentement à l'air sec. On l'obtient en précipitant par l'alcool la solution du pyrophosphate $Na^4P^2O^7 + 10H^2O$ dans de l'acide acétique, redissolvant le précipité pulvérulent dans l'eau et évaporant cette solution à cristallisation. Ces cristaux, dont la formation est facilitée par la présence d'un peu d'acétate de soude, se réduisent en poudre lorsqu'on les chauffe avec de l'eau et se dissolvent alors très-facilement.

Sur l'acide phosphorique cristallisé, par M. G. KRAEMER (2).

Lorsqu'on évapore une solution d'acide phosphorique dont on connaît la richesse par la densité, jusqu'à ce que la composition du résidu corresponde exactement à la formule H^3PO^4, ce que l'on peut savoir par la quantité d'eau évaporée, l'acide cristallise par le refroidissement en beaux prismes transparents.

Sur le bismuthure d'argent, par M. C. W. KAYSER (3).

Lorsque le bismuth fondu se solidifie, une partie du métal resté liquide est repoussée en dessus de la surface du métal par suite de la dilatation qu'il éprouve en se solidifiant. La présence d'autres métaux modifie le phénomène. Avec 10 p. % de plomb, la dilatation du bismuth par le refroidissement est empêchée presque entièrement.

Un alliage de 56,1 de bismuth et 43,5 d'argent se recouvre à la surface, par la solidification, de petites sphères de bismuth de 5 à 10^{mm}

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 502 (1869), n° 8.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 310.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 309.

de diamètre, retenant 2,35 p. % d'argent. Un alliage renfermant 60 à 80 p. % d'argent présente le même phénomène et les globules de métal renferment uniformément 2,5 p. % d'argent.

Préparation de l'oxyde d'antimoine, par M. W. LINDNER (1).

On fait bouillir du sulfure d'antimoine naturel pulvérisé avec une solution moyennement concentrée de chlorure ferrique additionnée d'acide chlorhydrique. Le sulfure d'antimoine se dissout peu à peu, sans dégagement d'hydrogène sulfuré, et le soufre se sépare. En étendant d'eau et lavant le précipité, on obtient de la poudre d'algaroth pure, qu'on transforme aisément en oxyde par l'action de la soude.

Préparation de l'oxygène à la température ordinaire, par M. BOETTGER (2).

On introduit dans une cornue tubulée, munie d'un entonnoir, et renfermant de l'acide azotique étendu, un mélange à poids égaux de bioxyde de plomb et de bioxyde de baryum (mélange qui se conserve pendant longtemps sans altération). Il se produit aussitôt un dégagement régulier d'oxygène pur, exempt d'ozone et d'antozone. Cet oxygène provient de la décomposition du peroxyde d'hydrogène formé, par le bioxyde de plomb qu'il rencontre.

Sur le ferrisulfure de potassium, par M. K. PREIS (3).

On chauffe dans un creuset couvert, qu'on ne remplit qu'à moitié, un mélange de 5 parties de soufre, 5 parties de carbonate de potasse et 1 partie de fer réduit; lorsque la masse, après s'être boursouflée beaucoup, est en fusion tranquille, on augmente le feu et on maintient le creuset au rouge vif pendant une heure. Après le refroidissement, on traite par l'eau la masse fondue, qui est demi-métallique et brillante. Si l'opération a réussi, le lavage s'opère facilement, la liqueur s'éclaircit promptement et est seulement colorée en jaune par du polysulfure de potassium, sinon le dépôt ne s'effectue qu'avec une grande lenteur et les eaux de lavage sont verdâtres. On exprime le produit cristallin dans du papier et on le sèche rapidement à 100°, ce qui ne l'altère pas si la température de l'opération a été poussée suf-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. v, p. 442.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 48, 1869, n° 9.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 10, 1869, n° 9.

fisamment haut ; dans le cas contraire, le produit se colore en jaune et perd facilement son éclat.

On obtient le même produit en chauffant un mélange de sulfure de potassium, de fer, de soufre et de charbon.

Ce produit est du sulfoferrite ou ferrisulfure de potassium

$$K^2Fe^2S^4 = K^2S.Fe^2S^3 \text{ (1)};$$

il forme des cristaux aiguillés, d'un éclat semi-métallique, d'un violet rougeâtre avec une pointe de jaune. Les cristaux isolés apparaissent sous le microscope en prismes aplatis, à quatre pans, accolés dans le sens de la longueur. Densité = 2,563.

La chaleur seule ne l'altère pas ; chauffé à l'air, il perd son éclat et se recouvre d'oxyde de fer. Il se conserve bien à l'air sec, mais à l'air humide, il perd son éclat. Il est insoluble dans l'eau froide ou bouillante. Les acides étendus l'attaquent d'abord énergiquement, mais cette attaque cesse bientôt. L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. La solution bouillante des alcalis ou des sulfures alcalins ne l'attaque point. Mis en digestion à chaud avec une solution de cyanure de potassium, il donne du ferrocyanure (avec un peu de sulfocyanate) en même temps que du sulfure de potassium et un dépôt de sulfure de fer.

Le ferrisulfure de potassium, traité par une solution bouillante de sulfite de soude, perd son aspect cristallin, devient volumineux et très-oxydable. Ce produit de transformation se dissout dans l'eau avec une coloration verte ; quant au sulfite, il se transforme en hyposulfite aux dépens du sulfure de fer Fe^2S^3. Le produit volumineux formé peut être considéré comme une combinaison de K^2S et de FeS ; il se forme fréquemment dans les préparations du ferrisulfure, lorsque la température n'est pas assez élevée, et sa présence rend alors difficile la purification du ferrisulfure, parce que les eaux de lavage ne s'éclaircissent que très-lentement.

On obtient de même, mais plus difficilement, les ferrisulfures de sodium et de lithium.

Action de l'ozone sur l'éthylène, et nouvelle formation d'acide formique, par M. C. F. SCHOENBEIN (2).

En faisant arriver un courant d'éthylène dans l'air fortement ozonisé, il se forme des fumées blanches ; l'odeur de l'ozone dispa-

(1) Voir la note de M. R. Schneider sur le même sujet : *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 216. Sept. 1869.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CV, p. 234 et 240, 1868.

raît pour être remplacée par une odeur piquante très-désagréable. Les fumées se dissolvent dans l'eau qui en prend l'odeur et qui montre les réactions de l'ozone ; elle bleuit immédiatement l'iodure de potassium contenant de l'amidon, elle décolore la solution de cyanine.

Cette substance odorante paraît être une combinaison d'éthylène et d'ozone ; car si on la traite par l'iodure de potassium, il y a formation d'iodure d'éthylène, en même temps un peu d'iode est mis en liberté.

L'eau dans laquelle on a fait dissoudre les fumées est neutre, mais après un certain temps la liqueur prend une réaction acide et perd son odeur et sa propriété oxydante. L'acide formé est de l'acide formique.

Comme l'eau oxygénée se comporte en présence d'un sel ferreux comme l'ozone, l'auteur a traité le gaz éthylène par un mélange d'eau oxygénée et d'une solution de sulfate de fer; il a obtenu de même de l'acide formique.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le chlorure éthylglycolique, par M. L. HENRY (1).

On ne connaît pas encore le chlorure de l'acide glycolique $\left\{\begin{matrix} CO\,Cl \\ CH^2HO \end{matrix}\right.$ celui désigné sous le nom de chlorure de glycolyle, n'étant en réalité que le chlorure de l'acide monochloracétique $\left\{\begin{matrix} CO & HO \\ CH^2 & Cl \end{matrix}\right.$. Peut-être ce chlorure ne peut-il pas exister, le chlore agissant sur l'hydrogène alcoolique pour donner l'anhydride $\left.\begin{matrix} CO \\ CH^2 \end{matrix}\right\}O$. C'est pourquoi l'auteur a cherché à préparer le chlorure de l'acide éthylglycolique

$$\begin{matrix} COCl. \\ CH^2.C^2H^5O. \end{matrix}$$

L'acide éthylglycolique bout à 206-207°; le trichlorure de phosphore ne l'attaque pas à froid, ce n'est qu'en chauffant un peu qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction distille complétement entre 110 et 115°, et il reste un résidu poisseux jaune. Après plusieurs rectifications, on obtient le chlorure éthylglycolique pur. Ce composé, qui est isomérique avec le monochloracétate d'é-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 276.

thyle, est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, bouillant sans décomposition à 127-128°. Sa densité à + 1° est égale à 1,145. Il tombe au fond de l'eau en gouttes oléagineuses qui se dissolvent peu à peu; il attaque énergiquement l'alcool et l'ammoniaque.

Sur le diallyle, par M. L. HENRY (1).

Le diallyle se combine facilement et avec énergie au peroxyde d'azote; on ajoute peu à peu ce dernier, à l'état liquide, dans une solution de l'hydrocarbure dans l'éther, entourée d'un mélange réfrigérant; la combinaison a lieu avec élévation de température et il se sépare bientôt des cristaux blancs ayant pour composition $C^6H^{10}(AzO^2)^4$.

Le diallyle se combine aussi facilement à l'acide hypochloreux; il y a élévation de température, et l'hydrocarbure, qui est plus léger que l'eau, se transforme en une huile plus dense, qui constitue la dichlorhydrine

$$C^6H^{10}\begin{cases}(OH)^2\\Cl^2\end{cases}.$$

Sur une combinaison d'éthylène et d'acide azotique, par M. A. KÉKULÉ (2).

Lorsqu'on fait passer un courant d'éthylène à travers de l'acide azotique fumant, la majeure partie est brûlée; néanmoins, si l'on refroidit bien, on observe la formation d'un corps oléagineux qui se produit plus abondamment lorsqu'on emploie un mélange d'acides azotique et sulfurique. Cette huile fut lavée à l'eau et au carbonate de soude, puis distillée avec de la vapeur d'eau et séchée sur du chlorure de calcium.

Traitée par les agents réducteurs, cette huile ne donne pas d'amidoéthylène (vinylamine), mais de l'ammoniaque; elle ne constitue donc pas un dérivé nitré, mais plutôt une espèce d'éther; sa composition répond à la formule $C^2H^4Az^2O^5$.

C'est une huile incolore, de 1,472 de densité, d'une odeur spiritueuse, puis piquante, causant des maux de tête passagers. On ne peut la distiller qu'avec de l'eau; encore se décompose-t-elle en grande partie en donnant de l'acide nitreux, de l'oxyde azotique, de l'acide oxalique, de l'acide glycolique et un peu d'acide glyoxylique. Les bases la décomposent d'une manière analogue, en donnant surtout de l'acide glycolique. Si, pour empêcher cette oxydation, on fait inter-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 279.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 323.

venir l'acide iodhydrique ou l'amalgame de sodium, on obtient du glycol. L'auteur pense qu'on peut envisager ce composé comme de l'azotico-azotite de glycol

$$\left.\begin{matrix}AzO\\C^2H^4\\AzO^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O.\end{matrix}$$

Sur le triméthylglycérammonium, par M. V. MEYER (1).

Lorsqu'on fait agir la triméthylamine sur la monochlorhydrine de la glycérine, il y a addition, comme dans la synthèse de la névrine opérée par M. Wurtz, et l'on obtient le chlorhydrate d'une nouvelle base :

$$Az(CH^3)^3 + C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix}(CH^3)^3\\C^3H^5(OH)^2.\\Cl\end{matrix}\right.$$

Ce sel forme un chloraurate se présentant en petits cristaux brillants, jaune-orange, solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu, fusibles à 190°, mais fondant déjà dans l'eau bouillante lorsque le sel est impur. Calciné avec de la chaux, ce sel fournit de la triméthylamine.

Le chlorure de triméthylglycérammonium lui-même forme des aiguilles blanches, très-solubles dans l'eau; bouilli avec de l'eau de baryte, il donne de la triméthylamine. L'auteur se proposait d'étudier les dérivés de cette base, mais M. Liebreich ayant annoncé qu'il s'occupait de ce sujet, il se borne à mentionner les résultats ci-dessus.

Sur la constitution de l'épichlorhydrine, par M. L. DARMSTAEDTER (2).

Dans le but de déterminer si l'épichlorhydrine renferme l'oxygène à l'état d'hydroxyle ou bien uni directement au carbone, l'auteur l'a soumise à l'action simultanée du trichlorure de phosphore et du brome. Les composés hydroxylés donnent, dans ces circonstances, un produit chloré, de l'acide bromhydrique et de l'oxychlorobromure de phosphore; ceux, au contraire, qui renferment de l'oxygène uni au carbone, fournissent, ainsi que l'ont montré MM. Friedel et Ladenburg, de l'oxychlorure de phosphore et un produit bromé.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 186.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 214.

Lorsqu'on ajoute 1 molécule de brome à un mélange refroidi de 1 mol. d'épichlorhydrine et de 1 mol. de trichlorure de phosphore, on obtient un liquide dense qui donne à la distillation fractionnée de l'oxychlorure de phosphore, et un liquide incolore bouillant de 195 à 200° et ayant pour composition $C^3H^5Br^2Cl$; son odeur rappelle celle de la dichlorhydrine. Sa densité à 15° est égale à 2,004. Il est identique avec la dibromochlorhydrine.

L'auteur pense que l'épichlorhydrine a une constitution analogue à celle de l'oxyde d'éthylène; il la représente par la formule

$$O<\begin{matrix}CH^2Cl\\CH\\CH^2\end{matrix}.$$

La réaction a lieu suivant l'équation

$$O<\begin{matrix}CH^2Cl\\CH\\CH^2\end{matrix} + PCl^3 + Br^2 = \begin{matrix}CH^2Bl\\CHBr\\CH^2Br\end{matrix} + PCl^3O.$$

Sur quelques décompositions des acides gras, par MM. E. T. CHAPMAN et MILES SMITH (1).

Action du brome sur l'acétate de plomb. — Le brome ajouté à une solution d'acétate de plomb y produit un précipité brun. A froid, l'action s'arrête bientôt; mais si l'on chauffe, elle continue jusqu'à ce que l'on ait ajouté 1 équivalent de brome à 1 équivalent d'acétate. Le précipité est du bioxyde de plomb, et la liqueur renferme du bromure de plomb et de l'acide acétique.

Action du brome sur l'acétate de potassium. — Le brome agit plus profondément sur l'acétate de potassium. Ce sel, chauffé en tubes clos, au bain-marie, avec 2 atomes de brome, fournit de l'acide carbonique et du chlorure de méthyle, suivant l'équation :

$$C^2H^3KO^2 + Br^2 = KBr + CO^2 + CH^3Br.$$

Il se forme en même temps un liquide dense, insoluble dans l'eau, probablement du bromure de méthyle bromé. L'action n'est jamais complète, parce que l'acide bromhydrique qui se forme toujours met un peu d'acide acétique en liberté. La même décomposition se produit sous l'influence des rayons solaires.

Le chlore agit presque comme le brome, seulement il se forme de

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 185. — *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 431.

plus du *bichlorure de méthylène,* et cette réaction pourrait peut-être servir à préparer ce dernier composé.

Brome et valérianate de sodium. — L'action a lieu lentement à froid, plus vite à chaud, et très-rapidement au soleil. Il se forme de l'acide carbonique, un peu de bromure de butyle et ses produits de substitution. La majeure partie du produit est du bromure de butylène.

L'iode n'agit que très-faiblement sur les sels alcalins des acides gras.

Nitrate d'amyle et acide acétique, en présence d'acide sulfurique. — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du nitrate d'amyle à 20 parties d'acide acétique et 1 partie d'acide sulfurique, le mélange s'échauffe et il y a dégagement de gaz : acide carbonique, un peu d'azote, une trace d'oxyde azotique et un gaz combustible. Ce dernier est absorbé par l'eau et par le chlorure ferreux, en donnant une solution brune qui, par l'ébullition, fournit de l'acide azotique et de l'alcool méthylique; c'est de l'azotite de méthyle; la réaction peut se représenter par l'équation :

$$C^5H^{11}AzO^3 + 2C^2H^4O^2 = C^2H^3(C^5H^{11})O^2 + CH^3AzO^2 + CO^2 + H^2O.$$

Nitrate de butyle et acide acétique. — La réaction est semblable à la précédente.

Nitrate d'éthyle et acide acétique en présence de H^2SO^4. — Si on modère l'action, les résultats sont les mêmes, sinon les résultats se compliquent de la décomposition du nitrate d'éthyle.

Nitrate de méthyle et acide acétique. — La réaction est différente : c'est le méthyle qui paraît être oxydé et non l'acide acétique :

$$3CH^3AzO^3 = 2CH^3AzO^2 + HAzO^2 + CO^2 + H^2O.$$

Éthers nitriques et acide valérique. — Des expériences faites avec divers éthers nitriques permettent de penser que la réaction a lieu comme avec l'acide acétique ; seulement le nitrite de butyle formé paraît être décomposé par l'excès d'acide valérique.

Action de l'acide formique sur le nitrate d'amyle, en présence d'acide sulfurique. — La réaction a lieu avec formation de formiate d'amyle, de protoxyde d'azote, d'acide carbonique et d'eau ; il y a en outre production d'un peu de vapeurs nitreuses.

Sur les dérivés de l'alcool propylique de fermentation,
par MM. E. T. CHAPMAN et MILES SMITH (1).

Les auteurs ont préparé le bromure de propyle, comme M. Fittig, en soumettant à la distillation fractionnée les bromures de l'huile de pommes de terre. Ce bromure bout à 70,3-70°,8 sous une pression de 762 millim. (71° à 71°,5, d'après M. Fittig). Densité à 16° = 1,3532. La potasse alcoolique le décompose facilement, sans production de propylène. Il se transforme lentement, sans dégagement de gaz, en acétate de propyle, par l'action de l'acétate de potasse et de l'acide acétique pur ; les 90 centièmes du bromure éprouvent cette transformation, qui n'est jamais complète. L'amalgame de sodium, en présence d'acétate d'éthyle, le transforme facilement en mercure-propyle. Traité par du cyanure de potassium et de l'alcool, il fournit le cyanure de propyle, tandis que le cyanure de mercure le transforme lentement en cyanure isomérique.

Le sodium agit faiblement sur le bromure de propyle, mais en présence de l'éther la réaction est plus vive ; elle est accompagnée d'explosion lorsqu'elle a lieu à chaud, en tubes scellés. L'acide sulfurique ne le décompose qu'à chaud.

On a préparé l'alcool propylique en chauffant en tubes clos, au bain-marie, l'acétate propylique avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée. Le contenu des tubes, neutralisé par de l'acide acétique, fut distillé et le produit de la distillation additionné de carbonate de potasse, pour en séparer l'alcool. Cet alcool bout à 97-98°, sous 770 millim. de pression ; à 16°, sa densité est égale à 0,8120. Il fournit, par oxydation, de l'acide propionique, dont le sel barytique a été analysé.

L'iodure préparé à l'aide de cet alcool bout à 102-103° (770 millim. de pression). Densité à 16° = 1,7343.

Sur le bromure d'amyle,
par MM. E. T. CHAPMAN et MILES SMITH (2).

Les données concernant ce composé sont généralement erronées. C'est un liquide mobile, incolore, d'une odeur particulière, non désagréable. Il bout à 121°, sous la pression normale ; sa densité à 16° est égale à 1,217. Celui dérivé de l'alcool amylique actif paraît posséder le même point d'ébullition.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 193. Juin 1869.
(2) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 198. Juin 1869.

Les auteurs ont préparé ce bromure en saturant l'alcool amylique d'acide bromhydrique et chauffant ensuite au bain-marie avec une solution aqueuse concentrée de cet acide. Ils ne pensent pas qu'on puisse l'obtenir par l'action du brome et du phosphore, ou du bromure de phosphore sur l'alcool amylique, parce qu'il se forme en même temps, dans le premier cas, des produits bromés de substitution, dans le second cas, de l'amylène ou ses polymères.

Sur les dérivés de l'alcool butylique de fermentation, par MM. E. T. CHAPMAN et MILES SMITH (1).

L'alcool butylique qui a servi de point de départ à ces expériences provenait d'huile de pommes de terre soumise à la distillation fractionnée; il avait été pris dans les portions passant de 106 à 115°; il avait, après rectification, un point d'ébullition ne variant que de 0°,3 et ne renfermait que fort peu d'alcool isobutylique.

Iodure de butyle. Il ne se prépare que difficilement par l'iode et le phosphore, qui donnent naissance à beaucoup de butylène et à très-peu d'iodure. Il vaut mieux faire bouillir l'alcool avec 4 fois son volume d'acide iodhydrique de 1,8 de densité, pendant 30 ou 40 minutes. L'iodure s'obtient alors par distillation fractionnée; il bout à 121°; densité à 0° = 1,6301; à 16° = 1,6032; à 50° = 1,54816. La potasse alcoolique le transforme en majeure partie en butylène, en ne donnant que fort peu d'éther butyléthylique. L'alcool ammoniacal le transforme en butylamine, et il ne se forme que peu ou point de butylène. Chauffé avec de l'acétate de potassium et de l'acide acétique cristallisable, il fournit de l'acétate de butyle. Chauffé avec du sublimé corrosif, il donne du chlorure de butyle, avec un peu de butylène. Traité par le zinc, en présence d'éther, l'iodure de butyle produit beaucoup de gaz, et il ne se forme que peu de zinc-butyle qu'on ne peut séparer par distillation. Traité par de l'amalgame de sodium et de l'éther acétique, il donne du mercure-butyle, avec un dégagement abondant de gaz. Le cyanure de potassium le transforme en cyanure de butyle, avec beaucoup de butylène; le sodium en dégage du butylène et de l'hydrure de butyle, en ne donnant que fort peu de dibutyle.

Bromure de butyle. Cet éther se prépare le plus facilement en saturant l'alcool butylique avec du gaz bromhydrique et le chauffant alors à 100°

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 153. — *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 432.

avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique de 1,6 de densité, jusqu'à ce que la couche oléagineuse qui se sépare n'augmente plus. A la distillation fractionnée, la majeure partie du produit passe à 92°; sa densité à 16° et égale à 1,12702. On recueille en outre un produit, en petite quantité, ayant même composition et passant à 16 ou 17° plus bas. Réactions pareilles à celles de l'iodure.

Azotate de butyle. Liquide incolore, bouillant à 123°; densité à 0° = 1,0384, à 16° = 1,020. Respiré, il cause de l'agitation et de violents maux de tête. On l'obtient en ajoutant peu à peu l'alcool butylique à un mélange, refroidi par de la glace et du sel, de 2 vol. d'acide sulfurique et de 1 vol. d'acide azotique de 1, 4 de densité. L'acide sulfurique concentré n'altère pas cet éther; il en est à peu près de même de la potasse aqueuse concentrée; mais la potasse alcoolique le résinifie en donnant un peu d'éthyle-butyle, mais point de butylène. L'acide iodhydrique concentré le transforme facilement en iodure.

Azotite de butyle. Liquide jaune, mobile, presque insoluble dans l'eau, bouillant à 67°, mais non sans décomposition partielle. Densité à 0° = 0,89445; à 16° = 0,8771; à 50° = 0,82568. Il agit sur l'économie comme le précédent, mais plus énergiquement. On l'obtient en dirigeant un courant d'acide azoteux dans de l'alcool butylique refroidi, lavant à l'eau et à la potasse faible, puis distillant. Le rendement est faible, parce qu'une partie de l'alcool s'oxyde en donnant de l'aldéhyde et de l'acide butyriques. Le sodium en dégage de l'azote; l'acide sulfurique le transforme en butyrate de butyle, en dégageant du bioxyde d'azote et de l'acide sulfureux. L'éthylate de sodium le transforme en partie en éther éthyl-butylique.

Acétate de butyle. Il a été obtenu en saturant d'acide chlorhydrique un mélange d'alcool et d'acide acétique cristallisable, et lavant à l'eau froide; tout l'éther se sépare lorsqu'on ajoute du carbonate de potasse au produit distillé. Cet éther possède une odeur agréable de coing. Il bout à 117° 5; densité à 0° = 0,89096; à 16° = 0,8747; à 50° = 0,83143. La potasse alcoolique le décompose immédiatement; le sodium s'y dissout sans dégagement de gaz.

Alcool butylique. Cet alcool a été préparé à l'état de pureté en versant de l'acétate de butyle pur sur deux fois son poids de soude caustique en poudre; après peu de temps, le mélange s'échauffe et entre en ébullition; la masse demi-solide, ayant été refroidie, a été additionnée d'eau et distillée au bain d'huile. Le produit distillé, formé d'alcool butylique, d'acétate de butyle et d'eau, a été saturé de carbonate de potasse, et la couche oléagineuse qui se sépare traitée de nouveau par de

la soude solide, en procédant comme la première fois. La décomposition de l'acétate étant complète, le produit séparé a été rectifié. L'alcool butylique ainsi obtenu bout à 108,5-109°; densité à 16° 8 = 0,8055. Il dissout 1/2 équivalent de sodium, avec l'aide de la chaleur et de l'agitation; il dissout aisément le chlorure de calcium, la potasse et l'acétate de potasse, et peut être mélangé à l'acide chlorhydrique, ainsi qu'à l'acide acétique pur ou mélangé de 2 volumes d'eau. Il est soluble dans 11 volumes d'eau. L'acide sulfurique concentré le transforme à la température ordinaire en polymères du butylène; à -15° il donne de l'acide butyl-sulfurique, ce qui a lieu également avec l'acide étendu de 3 volumes d'eau. La solution étendue et légèrement chauffée d'acide butyl-sulfurique, étant additionnée d'un excès de sulfate de soude cristallisé, fournit un liquide incolore d'une odeur particulière, qui peut être un hydrate d'alcool butylique; au moins se décompose-t-il par la distillation en eau et alcool butylique.

On a préparé le *mercure-butyle* par la méthode Frankland et Duppa, en faisant agir l'amalgame de sodium sur l'iodure de butyle, additionné d'éther acétique. C'est un liquide incolore qu'on ne peut pas distiller, mais qui supporte une température de 130° sans se décomposer. Densité à 0° = 1,7469; à 16° = 1,7192. Il se combine énergiquement au brome et à l'iode. L'acide chlorhydrique bouillant en dégage un gaz, probablement de l'hydrure de butyle. Le zinc le transforme en zinc-butyle.

Cet alcool n'est pas l'alcool butylique normal, mais de l'*isopropylcarbinol* $C\left\{\begin{matrix} CH\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right. \\ H \\ H \\ HO \end{matrix}\right.$; il fournit de l'acide isobutyrique par l'oxydation. Les auteurs reviendront sur cette oxydation.

Sur les produits de condensation de l'aldéhyde : Aldéhyde crotonique, par M. A. KEKULÉ (1).

Ces recherches ont été entreprises dans le but de déterminer expérimentalement la structure de la benzine. Si, par exemple, trois molécules d'aldéhyde peuvent se condenser pour donner le composé $C^6H^{10}O^2$ avec élimination d'une seule molécule d'eau, et que ce composé soit susceptible à son tour de former de la benzine, l'hypothèse de l'auteur sur la structure de cette dernière (chaîne fermée avec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 362.

échange alternatif de 1 et de 2 atomicités) est insuffisante, tandis que l'hypothèse qui assigne à chaque atome de carbone un échange de 3 atomicités devient plus vraisemblable. En effet, cette condensation ne peut se faire qu'ainsi : l'oxygène d'une des molécules d'aldéhyde s'unit à l'atome d'hydrogène pris dans chacune des deux autres molécules pour former de l'eau qui s'élimine. Le carbone qui a perdu son oxygène s'unit avec les 2 atomes de carbone qui ont perdu de l'oxygène, en échangeant 1 atomicité avec chacun d'eux :

$$\begin{array}{lcl} H^2(H)C-COH & & H^2C-COH \\ H(O)C\ -CH^3 & \text{donne} & H\ \overset{|}{\underset{|}{C}}-CH^3 \\ H^2(H)C-COH & & H^2C-COH \end{array}$$

Si la condensation a lieu autrement, et s'il se forme tout de même de la benzine, on doit arriver, si l'on peut suivre peu à peu la réaction, à connaître la structure de la benzine.

L'auteur a cherché d'abord à obtenir le composé $C^6H^{10}O^2$ par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde. Il a toujours obtenu une certaine quantité d'un corps ayant l'odeur et le point d'ébullition de l'acraldéhyde, et un composé ne renfermant que 1 atome de chlore par 4 at. de carbone. Il faut donc admettre qu'il n'y a ici condensation que de 2 mol. d'aldéhyde. L'auteur a cru devoir approfondir l'étude de cette acraldéhyde et celle du composé désigné par M. Lieben sous le nom d'aldéhyde-éther et qui renferme C^4H^6O. En faisant agir à 100° une petite quantité de chlorure de zinc et d'eau sur l'aldéhyde, on a obtenu un composé possédant tous les caractères assignés par M. Bauer à l'acraldéhyde; l'auteur confirme également les données de M. Lieben sur ce sujet. A l'état de pureté, le composé de Lieben est un liquide incolore, d'une odeur très-pénétrante et bouillant de 103 à 105°; il possède bien la composition C^4H^6O, seulement ce n'est pas un éther aldéhydique, mais bien l'*aldéhyde crotonique*. Par la simple oxydation à l'air, il donne de l'acide crotonique *solide* fusible à 73°; l'oxyde d'argent produit la même transformation. La formation de l'aldéhyde crotonique s'explique par l'équation suivante:

$$\begin{array}{lcl} H(O)C-CH^3 & & HC—CH^3 \\ & \text{donne} & \ \ \Vert \qquad\qquad = H^3C-CH=CH-COH \\ H(H^2)C-COH & & HC—COH \end{array}$$

Elle ne laisse pas de doute sur la structure de l'acide crotonique solide, tandis que l'acide liquide est connu par les recherches de M. Stacewicz (*Bull. Soc. chim.* Nov. 1869, p. 359).

$H^3C-CH=CH-CO^2H$ — Acide crotonique solide.

$H^2C=CH-CH^2-CO^2H$ — Acide crotonique liquide.

Lorsqu'on traite l'aldéhyde crotonique par du perchlorure de phosphore, on obtient un bichlorure liquide d'une odeur éthérée $C^4H^6Cl^2$, bouillant à 125-127°, d'une densité de 1,131. La potasse alcoolique lui enlève une partie du chlore et donne un liquide doué de l'odeur des hydrocarbures chlorés, plus léger que l'eau et renfermant C^4H^5Cl. L'auteur espère arriver par ce chlorure au diacétylène encore inconnu :

$$\begin{array}{c} HC=CH \\ | \quad\ \ | \\ HC=CH \end{array}$$

Lorsqu'on sature l'aldéhyde crotonique d'acide chlorhydrique, il se sépare des cristaux blancs, résultat d'une addition directe. C'est de l'aldéhyde chlorobutyrique C^4H^7ClO qui cristallise en aiguilles blanches insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Cette aldéhyde chlorée fond à 96—97° et est à peine volatile avec la vapeur d'eau. Par une oxydation convenable, elle doit donner l'acide β chlorobutyrique; avec l'acide chromique on a obtenu un acide chloré et de l'acide acétique.

L'aldédyde chlorobutyrique est ce même corps qui se forme dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde. Il se forme en même temps, quelquefois, un autre composé chloré cristallisable, volatil avec la vapeur d'eau et qui se produit d'après l'équation :

$$5C^2H^4O+2HCl=2H^2O+C^{10}H^{18}O^3Cl^2.$$

Il est possible que l'aldéhyde crotonique se condense avec de l'aldéhyde, de même que 2 molécules d'aldéhyde s'unissent entre elles, et on aurait alors :

$$\begin{array}{l} H^3C-CH=CH-C(O)H \\ \qquad\qquad\qquad H(H^2)C-COH \end{array} = H^3C-CH=CH-CH=CH-COH.$$

Si à l'aldéhyde résultante, ou à son chlorure, on peut enlever de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, on doit arriver à la benzine.

Formation de l'acide adipique par l'acide mucique, par M. L. MARQUARDT (1).

Cette transformation a déjà été effectuée par M. Crum-Brown par l'action de l'acide iodhydrique. Plus tard M. Bode, en traitant par l'a-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 385.

malgame de sodium l'acide $C^6H^4Cl^2O^4$ obtenu par l'action de PCl^5 sur l'acide mucique, a obtenu l'acide muconique $C^6H^6O^4$ qui renferme H^2 de moins que l'acide adipique. L'auteur a transformé cet acide muconique en acide adipique par l'action prolongée de l'amalgame de sodium, à chaud, en agitant fréquemment. La solution décantée et acidulée d'acide sulfurique étant agitée avec de l'éther, lui cède l'acide adipique formé.

Sur l'alcool butylique primaire et normal, par MM. Ad. LIEBEN et A. ROSSI (1).

On connait actuellement trois alcools butyliques : 1° celui de fermentation, le pseudo-propylcarbinol, découvert par M. Wurtz, et qui est un alcool primaire sans être le véritable homologue de l'alcool éthylique; 2° l'alcool secondaire, alcool éthylique éthylé (ou éthylméthylcarbinol) obtenu par M. Lieben, et qui paraît être identique avec l'hydrate de butylène de M. de Luynes ; 3° l'alcool butylique tertiaire (triméthylcarbinol) de M. Butlerow.

Enfin, en 1864, M. Schœyen a obtenu un alcool en partant du chlorure C^4H^9Cl résultant de l'action du chlore sur le diéthyle ; cet alcool donnait de l'acide butyrique par oxydation, mais il n'a pas été isolé et M. Schœyen pensait avoir affaire à l'acool butylique de fermentation.

Les auteurs sont parvenus à préparer l'alcool normal en partant de l'acide butyrique ; à cet effet, ils ont préparé l'aldéhyde butyrique en distillant un mélange de butyrate et de formiate de chaux, puis il ont transformé cette aldéhyde en alcool, par la méthode de M. Wurtz. Cette aldéhyde, qui bout à 75°, comme l'a montré Michaelson, se dissout dans 27 parties d'eau ; c'est cette solution que les auteurs ont traitée par l'amalgame de sodium, qu'ils y introduisaient par petites portions, en même temps que des quantités équivalentes d'acide sulfurique ; on extrait l'alcool butylique de ses solutions dans l'eau par des distillations fractionnées.

Voici les propriétés qui permettent d'envisager cet alcool, comme l'alcool normal, homologue de l'alcool éthylique. Son odeur est semblable à celle de l'alcool de fermentation, il est plus léger que l'eau et en exige un excès notable pour se dissoudre. Il bout à 115°. Le sodium s'y dissout avec dégagement d'hydrogène en produisant un alcoolate cristallisé très-stable. Traité par l'iode et le phosphore, il donne un iodure C^4H^9I bouillant à 127° (celui de M. Wurtz bout à 121°). Il

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1561.

donne par oxydation de l'acide butyrique sans autre acide volatil.

Les points d'ébullition des alcools isomères s'abaissent à partir de l'alcool butylique normal jusqu'à l'alcool tertiaire :

Alcool normal.	Alcool de fermentation.	Alcool secondaire.	Alcool tertiaire.
$C\begin{cases}CH^2.CH^2.CH^3\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH.(CH^3)^2\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH^2.CH^3\\CH^3\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{cases}$
bout à 115°.	bout à 109°.	bout à 99°.	bout à 82°.

L'alcool butylique de fermentation a toujours fait exception aux régularités des points d'ébullition qu'on observe dans la série des alcools homologues. Avec le nouvel alcool normal cette régularité se retrouve, car il bout 18° plus haut que l'alcool propylique normal.

Sur une source nouvelle des premiers termes des acides de la série grasse, par M. BARRÉ (1).

La distillation sèche du bois produit un liquide très-acide, duquel on extrait l'acide acétique au moyen du carbonate de soude. Les eaux mères de l'acétate de soude, arrivées à un certain degré de concentration, n'abandonnent plus de cristaux d'acétate de soude. Si l'on continue l'évaporation, elles se prennent en une masse de cristaux confus et hygrométriques. Cette matière renferme des acides plus élevés dans la série que l'acide acétique; traitée par l'acide sulfurique elle se décompose en formant deux couches liquides que l'addition de l'eau confond en une seule. Au lieu de séparer ces acides par des distillations fractionnées, on les a éthérifiés et on a distillé ces éthers en recueillant séparément les produits passant :

1°	entre	55 et 58°
2°	—	74 et 77°
3°	—	95 et 98°
4°	—	114 et 119°
5°	—	133 et 136°
6°	—	162 et 165°

Ces liquides ont été saponifiés par la baryte.

Le produit n° 1 présente les caractères du formiate de baryte.

—	2	—	de l'acétate.
—	3	—	du propionate.
—	4	—	du butyrate.
—	5	—	du valérate.
—	6	—	du caproate.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1222.

Ce dernier acide est mélangé à de petites quantités d'un acide bouillant à une température plus élevée.

L'acide formique est le moins abondant de tous ces acides; l'acide acétique est le plus abondant, puis la proportion relative de chacun d'eux diminue à mesure qu'on s'élève dans la série. L'acide propionique dont le sel de soude est très-soluble dans l'eau, se trouve ainsi concentré dans les eaux mères de la préparation de l'acétate de soude, et ces eaux mères pourraient devenir une source abondante de cet acide.

Sur la présence d'un homologue de l'acide aspartique dans les mélasses de betteraves, par M. C. SCHEIBLER (1).

La mélasse renferme un acide que l'auteur a envisagé jusqu'à présent comme de l'acide aspartique, et qu'il retire en se basant sur la solubilité de l'aspartate de plomb dans un excès de son acétate et sur sa précipitation ultérieure par l'alcool : on ajoute la solution de la mélasse dans une solution de sous-acétate de plomb en excès, on filtre pour séparer les sels de plomb insolubles, puis on ajoute de l'alcool fort ; on obtient ainsi un précipité volumineux qui se contracte bientôt en devenant grenu. On lave ce précipité à l'alcool et à l'eau, puis on le met en suspension dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide que l'on obtient ainsi présente toutes les propriétés de l'acide aspartique, mais sa composition, ainsi que l'a reconnu l'auteur, correspond à celle de l'homologue supérieur de cet acide $C^5H^9AzO^4$. Des expériences ultérieures montreront si c'est réellement l'homologue $C^3H^5(H^2Az)(CO^2H)^2$, ou bien si c'est seulement de l'acide aspartique méthylé $C^2H^3\left(\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}Az\Big)(CO^2H)^2$. Dans le premier cas, il doit fournir par l'action de l'acide azoteux l'homologue de l'acide malique $C^3H^5(HO)(CO^2H)^2$.

Sur la constitution chimique de la matière amylacée, par M. MUSCULUS (2).

Lorsqu'on chauffe de l'amidon en vase clos, à 100°, avec de l'acide acétique cristallisable additionné de 1/10 d'eau environ, on obtient un mélange de glucose et d'un résidu insoluble qui ressemble assez bien

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 296.
(2) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1267.

à l'amidon, mais qui est coloré par l'iode en une teinte rougeâtre. Bouillie dans l'eau, cette matière s'y dissout en partie sans former d'empois et l'iode colore le liquide en violet.

Le résidu, débarrassé par des lavages à l'eau froide de toutes les parties solubles, a un aspect gélatineux, et il devient corné par la dessiccation : il est formé en grande partie de dextrine insoluble. Mis en contact avec une solution de diastase, il s'y dissout en laissant un très-faible résidu d'amidon ; la quantité de sucre formé ne dépasse pas 23 pour 100. Comme l'amidon, traité de la même manière, en fournit 33 pour 100, il en résulte que la dextrine colorable en violet par l'iode n'est pas une modification métamérique de la matière amylacée, mais qu'elle doit être considérée comme cette matière, moins du sucre, lequel a été détaché par l'acide acétique où on le retrouve en dissolution.

La dextrine insoluble renferme toujours quelques grains de fécule non attaqués. D'un autre côté, l'acide acétique fournit, outre la glucose et la dextrine, une certaine quantité d'amidon soluble. Le minimum de sucre obtenu avec une dextrine complétement débarrassée de fécule a été de 20 pour 100. Ce corps serait alors, d'après l'auteur, un pentasaccharide de la 10e espèce (nomenclature de M. Berthelot) ; la dextrine obtenue avec la diastase et qui ne se colore plus avec l'iode, un tétrasaccharide de la 8e espèce, et la matière amylacée un hexasaccharide de la 12e espèce.

Combinaisons de l'émétique avec les azotates, par M. F. MARTENSON (1).

Lorsqu'à une solution concentrée et froide d'azotate de soude on ajoute de l'émétique en poudre, aussi longtemps qu'il s'en dissout, il se sépare, après quelque temps, des cristaux monocliniques bien formés, assez volumineux, composés de 3 équivalents d'azotate et de 5 équivalents d'émétique. L'auteur a obtenu des combinaisons analogues, bien cristallisées, avec l'azotate de cuivre (renfermant 17,57 % d'azotate) et avec l'azotate de magnésie (avec 6,47 de magnésie). Les combinaisons avec les azotates d'ammoniaque, de chaux, de strontiane, de cadmium, cristallisent difficilement de leurs solutions sirupeuses, mais assez facilement par addition d'alcool. La combinaison barytique forme des écailles blanches peu solubles ; le sel manganeux est rougeâtre, le sel

(1) *Pharmaceut. Zeitschrift für Russland* (1869), p. 20. — *Zeitschrift fur Chemie*, t. v, p. 444.

nickelique vert ; ces trois sels cristallisent bien, ainsi que le sel de plomb. L'émétique se dissout dans une solution ferrique, et par un repos prolongé, on obtient des cristaux qu'il est difficile de séparer des eaux mères. Si l'on cherche à concentrer la solution par l'évaporation, elle se trouble, et l'acide tartrique est vivement oxydé par l'acide azotique.

L'azotate de potasse ne paraît pas former de combinaison avec l'émétique.

Lorsqu'on mélange des solutions d'émétique et de borax, l'oxyde d'antimoine est séparé et il se forme de l'émétique de bore qui s'unit à un excès d'émétique, en formant des tétraèdres.

L'émétique paraît aussi se combiner avec les chlorates.

Sur la réduction des acides organiques, par M. A. BAEYER (1).

Les acides organiques opposent une résistance très-grande à la réduction ; aussi, ce n'est que dans quelques cas qu'on a réussi à les transformer en aldéhyde ou alcool correspondant. MM. Kolbe et Wischin (2) ont réalisé la réduction du chlorure de l'acide phtalique, en employant le zinc et l'acide chlorhydrique ; mais cette méthode n'est pas applicable aux autres chlorures à cause de la facilité avec laquelle l'eau les décompose. M. Linnemann, d'un autre côté, réduit les anhydrides des acides par l'amalgame de sodium.

L'auteur a effectué la réduction du chlorure valérianique en ajoutant de l'amalgame de sodium à un mélange d'acide oxalique anhydre et de chlorure valérique. Il faut ajouter l'amalgame par petites quantités, pour empêcher l'échauffement de la masse. Dans cette réaction, il se forme du valéral, de l'alcool amylique, du valérate amylique et une huile odorante bouillant plus haut.

L'acide acétique cristallisable dissout le chlorure phtalique sans réaction ; mais en chauffant, il se fait un abondant dégagement d'acide chlorhydrique avec formation d'un corps cristallisé, que l'eau décompose ; c'est l'anhydride mixte des acides acétique et phtalique :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}COO.C^2H^3O\\COO.C^2H^3O.\end{matrix}\right.$$

En dissolvant le chlorure phtalique dans vingt fois son poids d'acide acétique et en introduisant peu à peu du magnésium, on obtient par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 98, 1869.
(2) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VII, p. 172 (1867).

réduction de l'aldéhyde phtalique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right.$. On ne peut employer le sodium, parce qu'il réagit avec une grande élévation de température; même en se servant du magnésium, il faut refroidir. A côté de l'aldéhyde phtalique, il se forme une petite quantité d'un liquide plus volatil, qui paraît être l'anhydride de l'alcool phtalique :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}\right>O.$$

Constitution des acides se rattachant à la benzine,
par M. A. BAEYER (1).

Guidé par des vues théoriques que nous ne pouvons reproduire ici, l'auteur a établi la constitution des acides dérivant de la benzine par la substitution du groupe carboxyle CO^2H à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Dans le cas d'une substitution de deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène, il peut exister, d'après la théorie de M. Kekulé, trois acides isomères. En désignant les atomes d'hydrogène de la benzine par 1, 2, 3, 4, 5 et 6, on peut classer les divers acides de la manière suivante :

$C^6(CO^2H)^6$	1. 2. 3. 4. 5. 6. Acide mellique.		
$C^6H(CO^2H)^5$	1. 2. 3. 4. 5. Inconnu.		
$C^6H^2(CO^2H)^4$	1. 2. 3. 4. Ac. isopyromellique.	1. 2. 3. 5. Inconnu.	1. 2. 4. 5. Ac. pyromellique.
$C^6H^3(CO^2H)^3$	1. 2. 3. Ac. hemimellique.	1. 2. 4. Acide trimellique.	1. 3. 5. Acide trimésique.
$C^6H^4(CO^2H)^2$	1. 2. Acide phtalique.	1. 3. Acide isophtalique.	1. 4. Acide téréphtalique.
$C^6H^5(CO^2H)$	1. Acide benzoïque.		

Les chiffres indiquent la position relative des groupes carboxyle; la suite des chiffres 1, 2, 3 indique, par exemple, que les carboxyles remplacent trois atomes d'hydrogène voisins, tandis que les hydrogènes dans 1, 3, 5 sont remplacés alternativement.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 94, 1869.

Sur la synthèse de la picoline et sur les bases de cette série, par M. Ad. BAEYER (1).

Lorsqu'on distille l'acroléine-ammoniaque, on obtient un liquide aqueux ammoniacal et une huile basique. Le chloroplatinate de cette dernière a, d'après M. Claus, la composition du sel de picoline $AzC^6H^8Cl.PtCl^2$, mais ses caractères sont différents. La partie aqueuse du produit distillé, que M. Claus n'a pas examinée, renferme, au contraire, de la picoline. Pour obtenir celle-ci, il suffit de traiter la couche aqueuse par du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, puis d'ajouter de la potasse : la picoline vient nager à la surface. Les propriétés de cette picoline sont tout à fait semblables à celles de la picoline retirée de l'huile de Düppel et du goudron de houille. Son chloroplatinate, qui a été analysé, fournit, par l'ébullition avec l'eau, les produits signalés par Anderson.

Il est très-probable que l'huile étudiée par M. Claus est un isomère de la picoline, analogue à la parapicoline. La production de la picoline par la distillation des matières animales se comprend facilement : les graisses fournissent de l'acroléine, et comme il se forme en même temps de l'ammoniaque, celle-ci réagissant à une haute température sur l'acroléine, il se forme de la picoline. Cette formation s'explique par la réaction

$$2C^3H^4O + AzH^3 = AzC^6H^7 + 2H^2O.$$

L'acroléine-ammoniaque elle-même, AzC^6H^9O, est un produit intermédiaire.

La picoline se produit également lorsqu'on chauffe fortement le tribromure d'allyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque. La réaction a lieu en deux phases, la première donnant lieu à la dibromallylamine de M. Simpson, et la seconde à la picoline :

$$2C^3H^5Br^3 + AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix}(C^3H^4Br)^2\\ H\end{matrix}\right. + 4HBr$$

$$Az\left\{\begin{matrix}(C^3H^4Br)^2\\ H\end{matrix}\right. = AzC^6H^7 + 2HBr.$$

La base obtenue de l'aldéhydate d'ammonium par MM. Ador et Baeyer, et désignée sous le nom d'*aldéhydine*, est certainement un homologue de la picoline, et la formation est analogue. Deux molécules d'aldéhyde commencent par se condenser pour produire l'acraldéhyde,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 355 et 398.

que M. Kékulé a démontré récemment être identique avec l'aldéhyde crotonique (1), et celle-ci donne avec l'ammoniaque une combinaison basique oxygénée décrite par divers auteurs, et nommée oxytétraldine par M. Schiff. Cette oxytétraldine enfin, soumise à l'action de la chaleur, se dédouble en eau et collidine (aldéhydine) :

$$\underset{\text{Aldéhyde crotonique.}}{2C^4H^6O} + AzH^3 = \underset{\text{Oxytétraldine.}}{C^8H^{13}AzO} + H^2O$$

$$\underset{\text{Oxytétraldine.}}{C^8H^{13}AzO} = \underset{\text{Collidine (aldéhydine).}}{C^8H^{11}Az} + H^2O$$

L'aldéhydine a une odeur analogue à celle de la picoline, mais plus agréable; elle est insoluble dans l'eau et forme des sels difficilement cristallisables; elle bout à 178-180°. L'acide azotique bouillant ne l'altère pas, l'acide sulfurique bouillant la brunit lentement. Le *chlorhydrate* forme des aiguilles déliquescentes, et le chloroplatinate des cristaux volumineux. Ces caractères sont ceux de la collidine qui bout à 179°; peut-être pourtant ces bases ne sont-elles qu'isomériques. L'auteur rappelle ces rapports en désignant l'aldéhydine sous le nom d'*aldéhyde-collidine*.

Sur l'euxanthone, par M. Ad. BAEYER (2).

Gerhardt a assigné la formule $C^{10}H^6O^3$ à l'exanthone obtenue à l'aide de l'acide euxanthique retiré du jaune indien. De l'exanthone ayant été dirigée en vapeurs sur de la poussière de zinc chauffée, il se produisit une petite quantité d'un hydrocarbure demi-fluide, rappelant le diphényle. L'exanthone n'est donc pas un dérivé de la naphtaline, car il aurait fourni ce composé dans les circonstances de l'expérience. L'oxydation de l'exanthone par l'acide chromique est trop profonde pour conduire à des conclusions relatives à sa constitution.

La potasse fondue transforme l'exanthone en un nouveau corps que l'auteur nomme *acide euxanthonique* et qui par une action plus avancée donne de l'hydroquinone, presque sans autre produit accessoire; il n'est donc pas probable que l'exanthone ne renferme que 10 atomes de carbone. L'auteur a répété les analyses de ce corps et a obtenu des chiffres conduisant exactement à la formule $C^{13}H^8O^4$. La composition des dérivés de substitution de l'euxanthone s'accorde également mieux avec

(1) Voyez page 465.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 355.

cette dernière formule, ainsi que l'action de la potasse en fusion. Cette formule paraît se rapporter à un hydrocarbure renfermant deux groupes phényle réunis par un atome de carbone, le méthyldiphényle ou le benzilephényle, et l'euxanthone serait un composé quinonique. Traitée à chaud en présence d'un peu d'eau, par de l'amalgame de sodium, l'euxanthone fournit une solution qui donne avec les acides un précipité amorphe blanc, se colorant rapidement en violet.

L'acide euxanthonique renferme $C^{13}H^{10}O^{5}$; c'est un acide faible, qui donne avec le sous-acétate de plomb un précipité jaune-rougeâtre. Sa solution potassique s'oxyde facilement. Le chlorure ferrique le colore en rouge, tandis qu'il colore l'euxanthone en vert. Chauffé, il perd de l'eau et fournit de l'euxanthone. Le même dédoublement se produit par l'ébullition de sa solution ammoniacale, et l'euxanthone s'en sépare en aiguilles volumineuses jaunes. L'acide euxanthonique est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'euxanthone; il cristallise en mamelons par le refroidissement et en longues aiguilles jaunes par l'évaporation.

Sur le binitrocrésol,
par MM. A. MARTIUS et H. WICHELHAUS (1).

La matière désignée dans le commerce sous les noms de jaune Victoria ou orange d'aniline, et qui fournit des solutions d'un jaune intense, est un sel de binitrocrésol à peu près pur. Le binitrocrésol qu'on en sépare se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, ainsi que dans l'eau bouillante; il se sépare par le refroidissement ou par l'évaporation de ces solutions en cristaux peu colorés, fondant facilement en présence du dissolvant, en une huile qui se concrète peu à peu de nouveau. Le binitrocrésol sec fond à 109-110°.

Le sel d'argent est peu soluble et se sépare en aiguilles rouge-orange lorsqu'on laisse refroidir lentement une solution de binitrocrésol dans de l'ammoniaque additionnée d'azotate d'argent.

Les propriétés de ce binitrocrésol diffèrent de celles qui sont indiquées jusqu'à présent.

Par l'action de l'acide nitreux sur la toluidine, les auteurs ont obtenu un binitrocrésol doué des caractères de celui de MM. Beilstein et Kreusler; purifié, il fond à 84°; son sel d'argent forme des aiguilles plus déliées et plus foncées que le précédent, et présente une irisation particulière.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 206.

D'après M. Duclos (1), le binitrocrésol obtenu par l'acide crésolsulfurique est une huile jaune incristallisable; les auteurs pensent que ce produit n'était pas pur et que, convenablement purifié, il est cristallisable.

Le binitrocrésol se comporte à l'égard du cyanure de potassium comme l'acide picrique. On obtient une solution d'un pourpre foncé qui ne fournit que difficilement des cristaux et d'où les acides séparent une masse gélatineuse.

L'étain et l'acide chlorhydrique le réduisent en donnant un sel double bien cristallisé d'une base dont les auteurs poursuivent l'étude. La solution de ces cristaux se colore à l'air et devient d'un rouge vif en présence des agents oxydants et du chlorure ferrique.

Sur les acides crésylsulfureux nitré et amidé, par **M. BEK** (2).

L'acide crésylsulfureux nitré a été préparé d'abord par M. Jaworsky (*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. I, p. 220. 1865), par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène nitré. MM. Mærker et Otto (*Bulletin de la Société chimique* [2], t. VI, p. 55, et t. X, p. 143) ont obtenu aussi des acides crésylsulfureux nitrés; le premier par oxydation du métasulfhydrate de benzyle au moyen de l'acide nitrique, et le second en faisant agir le même acide sur l'hydrure de sulfocrésyle $C^7H^8SO^2$. L sel de baryte de ces deux acides renferme deux molécules d'eau de cristallisation et celui de l'acide de M. Jaworsky en contient trois; mais, d'après les nouvelles recherches de l'auteur, ce dernier possède la même composition. Le sel de plomb cristallise en aiguilles de la formule $(C^7H^6(AzO^2)SO^3)^2Pb+2H^2O$; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans le même dissolvant à chaud.

En nitrant l'acide crésylsulfureux, on obtient comme produit principal un acide dont le sel de baryte, peu soluble dans l'eau, est identique avec le sel de l'acide provenant du toluène nitré; mais à côté de ce sel, les dernières eaux-mères contiennent un sel de baryte très-soluble. Le sel d'ammoniaque est très-soluble dans l'eau, et cristallise en mamelons; le sel de calcium forme des feuillets minces très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de plomb, cristallisant en aiguilles réunies en mamelons, diffère du sel décrit plus haut par sa forme, mais il contient la même quantité d'eau de cristallisation.

L'identité des acides crésylsulfureux nitrés, préparés d'après les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 135.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 209, 1869.

deux méthodes, est confirmée encore par ce fait, que l'auteur a obtenu par leur réduction le même acide amidé. L'acide crésylsulfureux amidé cristallise en longs prismes de la formule $C^7H^6(AzH^2)SO^3H + H^2O$; peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, il ne se combine pas avec l'acide chlorhydrique. Les solutions de ses sels se colorent en rouge par l'évaporation, par suite d'une décomposition partielle; à chaud, ils réduisent le nitrate d'argent.

Le sel de baryte $[C^7H^6(AzH^2)SO^3]^2Ba + 2^1/_2H^2O$ constitue de grandes lames brillantes; peu soluble dans l'eau froide, il perd l'eau de cristallisation sur l'acide sulfurique.

Le sel de calcium forme des plaques hexagonales très-solubles.

Le sel de potassium $C^7H^6(AzH^2)SO^3K + H^2O$ est très-soluble.

Le sel de sodium $C^7H^6(AzH^2)SO^3Na + 4H^2O$ cristallise en aiguilles; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant.

Sur la toluylène-diamine, par M. KOCH (1).

La toluylène-diamine est énergiquement attaquée par l'anhydride acétique employé en excès; elle se dissout avec élévation de température et la solution se prend en masse par le refroidissement. Le produit, recristallisé dans l'eau bouillante, se présente en houppes arrondies formées de fines aiguilles blanches nacrées; c'est de la *diacétotoluylène-diamine* $C^7H^8(C^2H^3O)^2Az^2$; quel que soit l'excès d'anhydride employé, on n'obtient pas de dérivé acétique plus élevé. Chauffée avec une quantité de soude suffisante pour saturer la moitié de l'acétyle, elle donne un dérivé plus soluble qui paraît être la monacétotoluylène-diamine.

L'acétotoluylène-diamine en solution aqueuse chaude est facilement attaquée par le brome; il se précipite de fines aiguilles très-peu solubles, même à chaud, et qui renferment $C^7H^7Br(C^2H^3O)^2Az^2$.

Lorsqu'on chauffe ce produit bromé à 120° avec un excès de potasse, il se convertit en un produit fusible au-dessous de 100°, cristallisant par le refroidissement, assez soluble dans l'eau chaude et s'en séparant par le refroidissement en paillettes assez semblables à la naphtaline; c'est de la monacétotoluylène-diamine monobromée $C^7H^8Br(C^2H^3O)Az^2$. En insistant davantage sur l'action de la potasse on obtient un produit très-voisin du précédent et difficile à en séparer; sa composition se rapproche beaucoup de la toluylène-diamine bromée $C^7H^9BrAz^2$.

La toluidine liquide commerciale, qui, d'après M. Rosenstiehl, est

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1568.

un mélange de toluidine et de pseudotoluidine, étant transformée en acétoluide et celle-ci étant traitée par la potasse, on obtient une base qui cristallise presqu'en entier. Ce résultat pouvait faire croire que l'acétopseudotoluidine donne de la toluidine solide par la saponification; néanmoins il n'en est rien, car la pseudotoluidine elle-même, traitée de même, donne de nouveau de la pseudotoluidine liquide.

Sur le baume du Pérou, par M. C. KRAUT (1).

Lorsqu'on soumet le baume du Pérou à la distillation, dans une atmosphère d'acide carbonique, en diminuant la pression, on peut le séparer en trois portions. La première, qui passe vers 200° et qui est très-faible, renferme 76,20 °/₀ de carbone et 6,68 d'hydrogène; traitée par l'acide chromique, elle fournit de l'acide benzoïque, sans dégagement d'acide carbonique : c'est de l'alcool benzylique impur.

La seconde portion, qui est plus abondante, passe vers 300°; elle renferme C=79,09; H=6,0. La potasse alcoolique la dédouble en alcool benzylique et acide benzoïque : c'est du benzoate de benzyle.

La troisième portion, qui passe vers le point d'ébullition du mercure, est du cinnamate de benzyle.

Les acides libres du baume de Pérou sont de l'acide cinnamique et très-peu d'acide benzoïque; ce dernier, ainsi que la petite quantité d'alcool benzylique, résultent sans doute du dédoublement du benzoate de benzyle.

Le baume du Pérou renferme encore un autre principe. Ainsi, si l'on traite ce baume, avant de le distiller, par de la potasse alcoolique, l'alcool benzylique obtenu possède un point d'ébullition moins constant, et la quantité de carbone qu'il contient est trop faible de 3 °/₀; mais le produit d'oxydation qu'il fournit est toujours de l'acide benzoïque.

L'auteur suppose que cet alcool est mélangé d'alcool oxybenzylique $C^6H^5.CH(OH)^2$.

Dérivés de la naphtaline, par MM. L. DARMSTAEDTER et H. WICHELHAUS (2).

Le but des auteurs était d'obtenir la dicyanaphtaline, l'acide bicarboné qui en dérive et l'alcool $C^{10}H^6\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\end{cases}$; ils ont choisi pour point de départ

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 180.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 356.

l'acide sulfobromonapthalique. Pour purifier cet acide, obtenu par la bromonaphtaline (et qui est différent des deux acides α et β, dérivés des acides sulfonaphtaliques), la méthode de Laurent, par cristallisation du sel potassique, est préférable à celle de M. Otto, qui consiste à purifier le sel de plomb. L'acide libre cristallise en belles aiguilles fusibles à 139°. Quant aux acides bromés, dérivés des acides α et β sulfonaphtaliques, l'un, l'acide α, forme un sirop qui ne cristallise qu'à la longue, il est fusible à 104°; l'autre est fusible à 62° et est beaucoup plus soluble dans l'éther que les deux autres. Dans la préparation de l'acide bromé α, il se forme toujours des dérivés bromés de la naphtaline, une partie du groupe sulfurique se trouvant éliminé, tandis que dans l'acide β ce groupement présente beaucoup plus de stabilité.

Les *dicyanaphtalines* ont été préparées par distillation des sels potassiques des acides précédents avec du cyanure de potassium. A ces trois cyanures isomériques, dont le rendement est très-faible, il faut en ajouter un quatrième dérivé de l'acide disulfonaphtalique. Toutes ces combinaisons cristallisent bien, et leurs solutions présentent une fluorescence caractéristique; mais cette propriété, ainsi que la couleur jaune verdâtre des cristaux, ne paraissent tenir qu'à une impureté.

Dicyanaphtaline, $C^{10}H^6(CAz)^2$, dérivée de l'acide sulfomonobromonaphtalique. Longues aiguilles jaunâtres, aplaties, peu solubles dans l'éther; fusibles à 204°.

Dicyanaphtaline de l'acide α sulfonaphtalique bromé. Petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 236°, solubles dans l'alcool.

Dicyanaphtaline de l'acide bromé β. Petites aiguilles fusibles à 170°, solubles dans l'alcool.

Dicyanaphtaline de l'acide disulfonaphtalique. Aiguilles jaunâtres, fusibles à 262°, peu solubles dans l'alcool.

Les auteurs ont choisi le premier de ces dicyanures pour préparer *l'acide dicarbonaphtalique* $C^{10}H^6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. On l'obtient aisément en faisant bouillir le cyanure avec de la potasse concentrée, et précipitant par l'acide chlorhydrique. Cet acide est très-peu soluble dans l'eau bouillante; séparé de sa solution alcoolique par l'addition d'eau, il se présente en aiguilles microscopiques, à peine colorées, et ne fondant pas encore à 240°. Le sel barytique, qui renferme un atome de baryum Ba'', cristallise avec $2H^2O$ et est très-soluble. La solution de ce sel donne avec le chlorure ferrique un sel de fer très-peu soluble; avec les sels

de cuivre, des aiguilles vertes; les sels de plomb et d'argent sont également très-peu solubles. La fluorescence de l'acide, qui rappelle celle des solutions de quinine, se manifeste surtout lorsqu'on verse sa solution dans l'eau.

Cet acide fournit, sous l'influence de la chaleur, un sublimé dont les caractères se rapprochent de ceux de l'acide ménaphtoxylique ; il y a probablement seulement élimination de CO^2.

Sur la cumonitrilamine, par M. E. CZUMPELIK (1).

L'auteur a soumis le cumonitrile à l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Le cumonitrile nitré obtenu de cette manière forme, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, de beaux cristaux blancs, fusibles à 71°, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Ce corps, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{10}H^{10}Az^2O^2$, se réduit sous l'influence de l'hydrogène naissant avec formation de la base $C^{10}H^{12}Az^2$. Pour préparer cette base, on traite la solution alcoolique du cumonitrile nitré par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Après la réaction, on ajoute une solution de soude jusqu'à dissolution de l'oxyde de zinc précipité d'abord, on sépare la couche alcoolique qui surnage la liqueur, et on distille l'alcool ; après quoi on ajoute de l'eau, on épuise à l'éther et on évapore ce dernier ; enfin on distille le résidu à feu nu, en recueillant ce qui passe vers 305°.

La cumonitrilamine ou cumonitrile amidé se présente sous forme de grandes aiguilles, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther ; elle fond à 45°. Ses sels sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, et cristallisent bien ; le chlorhydrate forme des plaques hexagonales, le sulfate cristallise en aiguilles réunies en faisceaux, tandis que le nitrate se dépose de sa solution en aiguilles groupées en étoiles. Le chlorhydrate se combine au chlorure de platine et forme le chloroplatinate bien cristallisé.

$$(C^{10}H^{12}Az^2HCl)^2PtCl^4.$$

Sur une nouvelle méthode de préparation et sur un dérivé du cymène du camphre, par M. M. POTT (2).

Par l'action du sulfure de phosphore sur le camphre, l'auteur a obtenu du cymène d'après l'équation :

$$5C^{10}H^{16}O + Ph^2S^5 = C^{10}H^{14} + Ph^2O^5 + 5H^2S.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 182.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 200, 1869.

Voici comment il opère : Il chauffe dans une cornue un mélange de 5 molécules de camphre et de 1 molécule de sulfure de phosphore; la masse fond, se colore en brun et dégage de l'hydrogène sulfuré en abondance; en même temps le carbure d'hydrogène distille. Il agite le liquide distillé avec de la potasse concentrée, le lave à l'eau et sèche sur du chlorure de calcium. Après plusieurs rectifications, dont les dernières sur du sodium, presque la totalité du produit distille entre 175 et 178°. Le point d'ébullition coïncide donc avec celui du cymène, donné par M. Fittig. L'identité de ce carbure d'hydrogène avec le cymène préparé par les autres méthodes, a été confirmée encore par l'étude du sel de baryte de l'acide sulfoconjugué, $(C^{10}H^{13}SO^{3})^{2}Ba + 3H^{2}O$. Par la fusion du sel de potasse de cet acide sulfoconjugué avec de la potasse, il se forme un composé de la formule $C^{10}H^{14}O$, mais différent du thymol connu.

L'auteur propose pour ce dernier le nom d'α-thymol, et pour le corps préparé par lui le nom de β-thymol. Cette substance constitue une huile épaisse insoluble dans l'eau, distillant à 230°. Elle ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant, même en y mettant un cristal d'α-thymol. L'α-thymol se dissout facilement à 30 ou 40° dans l'acide sulfurique, et la solution n'est pas troublée par l'addition d'eau; le β-thymol se dissout de même dans l'acide sulfurique, mais l'eau précipite presque la totalité de l'huile, même après que le mélange a été chauffé à 100° pendant plusieurs heures. La solution aqueuse fournit, neutralisée avec du carbonate de baryte, un sel de baryte cristallisant en aiguilles. Ce sel ne contient pas d'eau de cristallisation ; il commence à se décomposer à 100°. Sa composition est exprimée par la formule $(C^{10}H^{13}SO^{4})^{2}Ba$. Le β-thymol se dissout dans les alcalis ; les acides le précipitent de nouveau.

Sur la bétaïne, nouvelle base contenue dans le suc de la betterave, par M. C. SCHEIBLER (1).

L'auteur a annoncé déjà, en 1866, que la betterave (*beta vulgaris*) renferme un alcaloïde qui, en raison de sa grande solubilité, se concentre dans les mélasses.

Pour retirer cette base de la betterave, on précipite par le phosphotungstate de soude le jus fraîchement exprimé et acidulé d'acide chlorhydrique. On filtre rapidement le précipité, qui renferme de l'albumine, de la matière colorante, de la cellulose et une petite quantité

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft* (1869), p. 292.

de base, puis on ajoute une nouvelle quantité de réactif à la liqueur filtrée et l'on abandonne le tout pendant 8 à 10 jours. Il se dépose peu à peu sur les parois du vase un précipité cristallin, et quand ce dépôt n'augmente plus, on décante le liquide, on lave le précipité à l'eau, et on le met en digestion avec un lait de chaux qui produit du phosphotungstate de chaux insoluble et de la bétaïne libre qui se dissout; par l'évaporation de la liqueur filtrée, après séparation de la chaux à l'état de carbonate, on obtient de la bétaïne brute qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool fort et décoloration par le noir animal; l'alcool laisse insoluble une matière floconneuse et des sels de potasse.

Pour retirer la bétaïne de la mélasse, on étend celle-ci de 2 volumes d'eau et on opère de même, en séparant d'abord le précipité formé par une première portion de phosphotungstate de soude (1).

La bétaïne se dépose de l'alcool fort en cristaux volumineux très-brillants, contenant de l'eau de cristallisation et tombant en déliquescence à l'air. Ces cristaux s'effleurissent à 100° ou par leur exposition sur de l'acide sulfurique, en perdant toute leur eau. La bétaïne est extrêmement soluble dans l'eau ; sa solution, saturée à 25°, renferme 61,8 0/0 de base anhydre et a pour densité 1,1177. Cette solution est inactive sur la lumière polarisée; sa saveur est fraîche et sucrée ; elle est sans action sur les réactifs colorés.

Chauffée, la bétaïne se boursoufle, répand l'odeur de la triméthylamine, puis du sucre brûlé, et laisse finalement un charbon très-divisé. Séchée, à 100°, elle renferme $C^5H^{11}AzO^2$; cristallisée, elle contient en outre H^2O.

Le chlorhydrate, $C^5H^{11}AzO^2,HCl$, et le sulfate forment de beaux cristaux inaltérables à l'air ; l'azotate forme des aiguilles déliquescentes.

Le *chloraurate*, $C^5H^{11}AzO^2,HCl,AuCl^3$, cristallise en aiguilles minces ou en lamelles solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid. Il paraît exister deux chloroplatinates, ne différant que par de l'eau de cristallisation. La bétaïne forme également des chlorures doubles avec les chlorures mercurique, zincique et cadmique.

La bétaïne n'est pas attaquée par l'acide chromique ; l'acide iodhydrique concentré est sans action à 210°; à 220° les tubes font toujours explosion.

L'action de la potasse bouillante donne lieu à plusieurs bases ; il se

(1) Ce réactif s'obtient en dissolvant le tungstate acide de soude dans l'acide phosphorique, ce qui a lieu avec élévation de température, ajoutant de l'acide chlorhydrique et filtrant pour séparer le précipité formé.

produit une effervescence et il se dégage de la triméthylamine. Quand ce dégagement a cessé, on laisse refroidir, on étend d'eau, puis l'on évapore à siccité, après l'avoir saturé par l'acide chlorhydrique; enfin, on épuise le résidu salin par de l'alcool bouillant, et on distille la solution alcoolique. Le résidu, redissous dans l'eau, fournit avec le chlorure d'or un sel peu soluble et cristallisable qui renferme $C^8H^{17}AzO^5,HCl,AuCl^3$; les eaux mères de ce sel, étant évaporées sur de l'acide sulfurique, fournissent d'autres cristaux volumineux, que l'auteur n'a pas encore étudiés. L'action de la potasse peut se représenter par l'équation :

$$\underset{\text{Bétaïne.}}{C^{15}H^{33}Az^3O^6} + H^2O = \underset{\text{Nouvelle base.}}{C^8H^{17}AzO^5} + \underset{\text{Triméthylamine.}}{2C^2H^9Az} + CO^2.$$

La bétaïne constitue un isomère ou un polymère de la glycolamide triméthylée, de la butalanine, de la lactaméthane, et enfin de l'oxynévrine nouvellement décrite par M. Liebreich. Elle présente de grandes analogies avec cette dernière, néanmoins l'auteur ne regarde pas ces deux bases comme identiques.

Action de l'acide chlorhydrique sur la morphine, par M. A. MATTHIESSEN (1).

De la morphine fut chauffée pendant deux à trois heures avec un excès d'acide chlorhydrique, à 140-150°, dans des tubes scellés. A l'ouverture des tubes, il ne se dégagea aucun gaz; il ne s'était donc pas formé de chlorure de méthyle. Malgré cela, la morphine s'était transformée en une nouvelle base, douée de propriétés toutes différentes. On purifie cette nouvelle base, que l'auteur nomme *apomorphine*, en ajoutant un excès de bicarbonate de soude au contenu du tube, repris par l'eau, et épuisant le précipité par de l'éther ou du chloroforme, qui dissolvent la nouvelle base, tandis que la morphine y est insoluble. Lorsqu'on agite la solution éthérée ou chloroformique avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, les parois du vase se recouvrent de cristaux de chlorhydrate d'apomorphine; ce sel est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, après un léger lavage à l'eau froide dans laquelle il est peu soluble. Desséché sur de l'acide sulfurique, ce chlorhydrate est anhydre et renferme $C^{17}H^{17}AzO^2 + HCl$. Sa solution aqueuse donne avec le bicarbonate de soude un précipité blanc, non cristallin, qui verdit rapidement à l'air et est par conséquent difficile à obtenir pur.

(1) *Chemical News*, t. XIX, p. 289.

L'apomorphine $C^{17}H^{17}AzO^{2}$ diffère de la morphine par $H^{2}O$ en moins. Son chlorhydrate se colore également en vert à l'air, et cette coloration est évidemment due à une oxydation, car elle a lieu avec augmentation de poids. Le produit vert provenant de la base libre est en partie soluble dans l'eau et dans l'alcool, avec une couleur vert émeraude, dans l'éther avec une belle coloration rouge pourpre, et dans le chloroforme avec une coloration violette.

L'action de l'apomorphine sur l'économie est très-différente de celle de la morphine. Une très-petite dose (0gr1 de chlorhydrate, en injection, ou 1/4 de grain administré intérieurement) produit, après 4 ou 10 minutes, des vomissements et une dépression notable, mais ces symptômes disparaissent rapidement sans laisser de suites.

Action de l'acide chlorhydrique sur la codéine,
par MM. A. MATTHIESSEN et C. R. A. WRIGHT (1).

Lorsqu'on chauffe de la codéine à 140° pendant 2 à 3 heures avec 10 ou 20 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, le contenu des tubes, qui est brun, est recouvert d'une couche oléagineuse qui disparaît à l'ouverture des tubes et qui est très-probablement formée de chlorure de méthyle. Le résidu, repris par l'eau et précipité par le bicarbonate de soude, cède à l'éther de l'apomorphine dont le chlorhydrate se sépare lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution éthérée. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$\underset{\text{Codéine}}{C^{17}H^{17}(CH^{3})HAzO^{3}} + HCl = CH^{3}Cl + H^{2}O + \underset{\text{Apomorphine.}}{C^{17}H^{17}AzO^{2}}.$$

Sur la franguline et sur son dédoublement,
par M. A. FAUST (2).

La franguline est une matière colorante jaune contenue dans l'écorce de bourdaine (*Rhamnus frangula*) ; les chimistes qui s'en sont occupés ont méconnu son caractère de glucoside, notamment M. Casselmann, qui lui assigne la formule $\mathrm{C}^{6}H^{6}\mathrm{O}^{3}$.

Pour préparer la franguline, on épuise la racine de bourdaine par de l'eau ammoniacale, on précipite par de l'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir le précipité avec de l'alcool et de l'acétate de plomb, pour traiter ensuite la solution alcoolique par du sous-acétate de plomb, qui y produit un précipité rouge renfermant la franguline et qu'on

(1) *Chemical New's*, t. XIX, p. 302.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 17.

décompose par l'hydrogène sulfuré; en reprenant par l'alcool, on redissout la franguline, qu'on précipite par l'eau après avoir distillé une partie de l'alcool.

La franguline $C^{20}H^{20}O^{10}$ forme une masse jaune à texture cristalline, presqu'insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther froids, plus soluble dans l'alcool bouillant. Les alcalis la dissolvent avec une coloration rouge; l'ammoniaque donne d'abord une solution incolore qui devient aussi peu à peu rouge. Elle fond à 226°. C'est un acide faible; les acides minéraux la dédoublent en *acide frangulique* et en sucre :

$$C^{20}H^{20}O^{10} + H^2O = C^{14}H^{10}O^5 + C^6H^{12}O^6.$$

L'*acide frangulique* $C^{14}H^{10}O^5 + H^2O$ s'obtient directement lorsqu'on épuise la racine de bourdaine par de la soude caustique. C'est une masse cristalline légère, jaune-orange, formée de longs prismes microscopiques. Il fond à 246-248° et perd son eau de cristallisation à 120°. Un peu soluble dans l'eau, le chloroforme et la benzine, il se dissout plus facilement dans l'alcool et l'éther. Ses solutions alcalines sont rouges et les acides en précipitent l'acide inaltéré; sa solution ammoniacale est précipitée par les terres alcalines et par beaucoup de sels métalliques. L'acide azotique fumant transforme l'acide frangulique en un acide nitré, identique sans doute avec celui que M. Casselmann a obtenu, en même temps que de l'acide oxalique, par l'action de l'acide azotique sur la franguline.

L'*acide dibromofrangulique* $C^{14}H^8Br^2O^5$ se précipite lorsqu'on ajoute un excès de brome à une solution alcoolique d'acide frangulique; il est peu soluble dans l'alcool froid; il cristallise en une masse de courtes aiguilles microscopiques d'un rouge pâle.

La formation de l'acide frangulique est accompagnée, d'après l'auteur, de celle d'un autre acide, différant par 1/2 molécule d'eau: c'est l'*acide difrangulique* $C^{28}H^{18}O^9$; il ressemble beaucoup à l'acide frangulique, mais il est plus foncé; il cristallise avec $2H^2O$, qu'il perd à 120°; il fond à 245-250°, comme l'acide frangulique.

L'auteur pense que la rhamnoxanthine de M. Büchner et l'avornine de M. Kubly constituent de la franguline plus ou moins pure, et que le produit coloré résultant du dédoublement de ces corps est de l'acide frangulique.

Action du sulfarséniate de sodium sur les alcaloïdes, par M. Em. MASING (1).

Si l'on ajoute à une solution froide d'un sel de *quinine* une solution de sulfarséniate de sodium, il se produit un précipité laiteux devenant peu à peu d'un jaune de soufre, et soluble dans un excès de sulfarséniate. Ce précipité renferme :

$$Qu^2H^2S + As^2S^5.$$

On l'obtient aussi, après 24 heures, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution d'arséniate de quinine.

La *cinchonine* donne de même un précipité volumineux blanc, devenant jaune, et soluble dans un excès de sulfarséniate. Après 24 heures, le précipité se réunit en mamelons sphériques et la solution filtrée est exempte de cinchonine.

La *strychnine* donne un précipité volumineux jaune qui se transforme après quelques heures en cristaux capillaires.

L'*atropine* ne se précipite que dans des solutions concentrées, en prismes striés.

L'acétate de *berbérine* donne un précipité amorphe brun se décomposant après quelques jours.

La *codéine* fournit une combinaison amorphe, jaune, peu soluble, ne devenant pas cristalline. La *vératrine* se comporte de même.

L'*aconitine* donne un précipité devenant cristallin.

La *narcotine*, l'*aniline* ne donnent pas de précipité. La combinaison que forme la triméthylamine se décompose par la dessiccation.

Dans le but de préparer le *sulfarséniate d'éthyle*, l'auteur a chauffé à 100°, pendant deux jours, du sulfarséniate de sodium avec de l'iodure d'éthyle, en tube scellé. La liqueur limpide résultant de la réaction laisse déposer après plusieurs jours de longs cristaux très-déliés, d'un jaune orange, un peu solubles dans l'alcool froid, dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme; la benzine ne paraît pas les dissoudre.

Sur la rhinanthine, par M. H. LUDWIG (2).

L'auteur donne ce nom à un glucoside non azoté contenu dans les semences d'*Alectorolophus hirsutus*. La rhinantine est neutre, d'une

(1) *Pharmaceut. Zeitschrift für Russland*, 1868, p. 250. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 350.

(2) *Archiv der Pharmacie* [2], t. cxxxvi, p. 64.

saveur douceâtre et amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb. Chauffée en solution alcoolique avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, elle donne une coloration vert-bleu. C'est à sa présence que l'auteur attribue la coloration violacée que prend quelquefois le pain de seigle.

Par l'ébullition de sa solution aqueuse avec de l'acide sulfurique étendu, il se sépare des flocons bleu-verdâtre et la solution renferme alors du sucre. L'acide azotique colore sa solution en brun.

Note sur la clématine, le sulfate de cette base et la clématite, par M. GAUBE (1).

L'auteur donne le nom de clématine à un principe qui s'extrait de la *clematis vitalba*. Ce principe est alcalin et peut former avec l'acide sulfurique un composé cristallisant en aiguilles hexagonales. Les substances dont l'auteur a pu manifester la présence dans la clématite sont : 1° une huile essentielle à laquelle elle doit des propriétés semblables à celles du garou ; 2° du tannin et des substances mucilagineuses ; 3° des sels terreux ; 4° la clématine ou l'un de ses sels.

Sur la catéchine et le tannin du cachou, par M. ROCHLEDER (2).

Dans ce travail, et dans un autre mémoire sur les dérivés benziques, l'auteur entre dans de nombreux développements sur les relations entre les dérivés benziques, salicyliques, escyliques et galliques, et entre l'alcool escylique et la catéchine. Ces travaux n'étant pas susceptibles d'extrait, nous devons y renvoyer le lecteur.

Sur la capsicine, par M. E. FELLETAR (3).

Le poivre espagnol (*capsicum annuum*) renferme un alcaloïde analogue à la conicine. L'extrait alcoolique répand l'odeur de cet alcaloïde aussitôt qu'on le chauffe avec de la potasse. L'auteur n'a pas encore établi la nature du nouvel alcaloïde.

Sur la lutéine, par M. M. THUDICHUM (4).

L'auteur désigne sous ce nom une matière colorante jaune, cristallisée, qui se trouve dans le règne végétal et dans le règne animal.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 599.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 307 (1869), n° 5.

(3) *Wittstein's Vierteljahreschrift*, t. XVII, p. 360. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 665.

(4) *Journal für praktische Chemie*, t. CVI, p. 414.

Il l'a trouvée dans le jaune d'œuf, dans le sérum, dans le beurre, dans le maïs, dans le roucou, dans le daucus, et dans les étamines et feuilles de beaucoup de fleurs.

La lutéine est insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'eau contenant de l'albumine, dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Les solutions sont jaunes et caractérisées par trois bandes d'absorption, dans le bleu, l'indigo et le violet. Les cristaux de lutéine forment des tablettes rhomboïdales microscopiques; ils sont colorés en jaune ou en orange. Traités par l'acide nitrique, ils prennent une couleur bleue qui se transforme bientôt en jaune. La lutéine est précipitée complétement de sa solution alcoolique par les sels mercuriques. Toutes les matières colorantes jaunes ne possèdent pas le spectre de la lutéine; il y en a un certain nombre qui ne montrent que deux bandes, d'autres qu'une seule dans le bleu, et enfin l'auteur a trouvé des matières colorantes dont la solution absorbe tout le bleu.

Sur quelques propriétés chimiques des graines, par M. C. F. SCHOENBEIN (1).

Il résulte des expériences de l'auteur que: 1° Toutes les graines contiennent des matières albuminoïdes solubles dans l'eau, qui décomposent l'eau oxygénée, comme le fait la mousse de platine, en eau et oxygène;

2° L'eau oxygénée bleuit la teinture de gayac, en présence de ces substances;

3° Les extraits aqueux des graines, préparés à la température ordinaire, assimilent l'ozone et le gardent à l'état actif pendant quelque temps; de sorte que ces solutions, traitées par l'ozone, bleuissent la teinture de gayac;

4° Ces matières enlèvent de l'oxygène aux nitrates; elles les transforment d'abord en nitrites et détruisent ensuite ces derniers sels.

La présence de petites quantités d'acide cyanhydrique empêche ces réactions; elle empêche aussi, d'un autre côté, la germination des graines.

Sur un nouveau composé analogue à la leucine et à la tyrosine, par M. R. THEILE (2).

Lorsqu'on fait digérer pendant quinze jours 154 grammes de vitel-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CV, p. 214 (1868).
(2) *Jenaische Zeitschrift*, 1868, p. 280. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 352.

line avec 100 grammes de potasse et de l'eau, et qu'on filtre, on recueille des phosphates terreux et une combinaison cristallisée en aiguilles blanches, renfermant :

$$C^{10}H^{16}AzO^{?} \quad (C = 6;\ O = 8).$$

Cette combinaison se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, et très-bien dans l'alcool absolu et dans l'éther anhydre. Chauffée, elle fond en un liquide brun et se volatilise en fournissant des flocons blancs. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par les alcalis et elle paraît former avec la soude une combinaison cristallisable soluble, ainsi qu'avec l'acide chlorhydrique. L'acide azotique paraît la transformer en dérivé nitré. Elle donne un précipité floconneux blanc avec le nitrate mercurique, mais n'est précipitée ni par le chlorure platinique ni par le nitrate mercureux, pas plus que par l'acide phosphomolybdique.

Peut-être cette combinaison est-elle celle signalée par Bopp (1).

Sur les matières albuminoïdes, par **M. DANILEWSKY** (2).

L'auteur est amené par ses expériences à admettre que le soufre existe sous deux états dans l'albumine, uni directement ou non à l'oxygène. L'albumine du blanc d'œuf est *inactive* sur la lumière polarisée; mais sous certaines influences, que l'auteur ne fait pas encore connaître, cette albumine produit des dérivés présentant certaines relations et agissant tous sur la lumière polarisée. Les quantités de soufre renfermées dans l'albumine et dans les albumines modifiés *a*, *b*, *c*, sont les suivantes :

	Soufre total.	Soufre indirectement uni à l'oxygène.	Soufre uni directement à l'oxygène.
Albumine	2,0	1,3	0,7
Albumine *a*	1,3	0,6	0,7
Albumine *b*	1,1	0,4	0,7
Albumine *c*	0,9	0,2	0,7

Si l'on prend pour unité la plus petite quantité de soufre qui se sépare et si l'on admet que cette unité est un équivalent, l'albumine ne renferme pas moins de 9 équivalents de soufre. Par un traitement particulier, on peut enlever à l'albumine tout le soufre non uni à l'oxygène.

Ces transformations sont accompagnées de la formation de produits

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 28.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 42.

de dédoublement dont l'étude pourra jeter un grand jour sur la structure de la molécule d'albumine. L'auteur cite notamment un corps cristallisable, comparable au protagon et qui, en se dédoublant lui-même, donne des acides gras, de la névrine (choline) et de l'acide cholalique, ce dernier paraissant jouer le rôle qui appartient à l'acide phosphorique dans le protagon. L'auteur fera connaître ultérieurement les détails de ses expériences.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur un nouveau pyromètre, par M. LAMY (1).

Le principe de ce pyromètre est la dissociation du carbonate de chaux, étudiée par M. Debray; ce phénomène est comparable à la production de la vapeur d'eau dans un espace limité, car la tension de dissociation s'accroît avec la température, et une diminution de température provoque la condensation d'une partie de l'acide carbonique à l'état de carbonate de chaux régénéré. Cette tension est parfaitement constante pour une température déterminée.

L'appareil est formé d'un tube de porcelaine verni sur ses deux faces, fermé à un bout et mis en communication par l'autre avec un manomètre métallique ou à mercure. Le tube de porcelaine a reçu une certaine quantité de marbre blanc en poudre, puis a été rempli de gaz carbonique sec et pur que l'on y a développé en chauffant le marbre au rouge vif. Après le refroidissement complet, l'acide carbonique est complètement résorbé par la chaux, et le manomètre accuse le vide.

Ce pyromètre, dont l'installation est facile dans tous les fours de l'industrie, indique les températures à partir de 800°, et le manomètre peut être placé à une distance pour ainsi dire quelconque du four où le tube est placé. Seulement il faut d'abord déterminer, une fois pour toutes, les températures correspondant aux tensions maxima du gaz carbonique. L'auteur a commencé à exécuter ces déterminations, pour construire une table des tensions maxima du gaz carbonique. Pour obtenir des températures constantes, il s'est servi de l'appareil à chauffage de M. Deville, basé sur l'emploi des huiles lourdes de pétrole. On peut ainsi, en réglant l'arrivée du pétrole, maintenir la température constante à 1050°, par exemple.

(1) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 347, 2 août 1869.

Sur la fabrication de la soude au four tournant, par M. LAMY (1).

Depuis quelques années on a commencé en Angleterre à fabriquer la soude dans un four qui diffère complétement des fours généralement en usage par sa forme, et surtout par la manière dont il substitue le travail mécanique au travail manuel, et notamment au travail si pénible du brassage et du défournement d'une masse incandescente. L'appareil dont il est question ici a été breveté en 1853 par MM. Elliot et Russel, et perfectionné par MM. Stevenson et Williamson (usine de Jarrow, à Southschield, près Newcastle).

Ce four est un énorme cylindre en fonte de 4m57 de longueur sur 2m77 de diamètre extérieur, doublé intérieurement d'une maçonnerie en briques réfractaires, et mobile autour de son grand axe, qui est horizontal. Deux ouvertures circulaires d'environ 75 centimètres de diamètre, ménagées à chaque extrémité, permettent à la flamme d'un foyer voisin de traverser le cylindre comme un grand carneau d'outre en outre, et de chauffer le mélange qu'il renferme. Ce cylindre repose sur quatre galets roulants ou roues indépendantes, supportées elles-mêmes par un massif de maçonnerie très-solide. Sur sa circonférence est fixée une roue dentée engrenant avec un pignon commandé par une petite machine à vapeur. Une ouverture pratiquée au milieu du cylindre, et qui peut être fermée pendant le travail par une simple plaque de fonte à clavettes, sert à l'enfournement et au défournement des matières.

Le cylindre, ayant été chauffé au rouge vif, est arrêté dans une position telle, que l'ouverture soit placée au-dessous d'une trémie dans laquelle des wagons viennent verser le mélange. On charge d'abord 1.370 kilog. de calcaire et 535 kilog. de charbon en menus morceaux, puis l'on donne au cylindre un mouvement de rotation de dix révolutions à l'heure. Après une heure et demie, le calcaire est converti en chaux ; on ajoute 1.220 kilog. de sulfate de soude avec 227 kilog. de charbon, et on laisse tourner encore une demi-heure à la même vitesse. Au bout de ce temps, les réactions commençant avec la fusion des éléments en présence, la vitesse de rotation du cylindre est portée à deux tour pas minute. Enfin une demi-heure de cette chauffe suffit pour terminer l'opération. Elle a duré deux heures et un quart environ. On arrête le cylindre de manière que l'ouverture soit en bas, et on

(1) *Société d'encouragement pour l'Industrie nationale* (séance du 22 janvier 1869).

fait tomber la soude fondue, pâteuse, dans une série de wagonnets placés les uns à la suite des autres.

Un grand tirage est nécessaire pour permettre à la combustion de s'opérer dans toute la longueur du carneau cylindrique avec rapidité, énergie et un effet maximum vers le milieu. On peut traiter avec ce four, à raison de dix opérations en 24 heures, 33.520 kilog. de mélange, ou produire 18.000 à 19.000 kilog. de soude brute, au lieu de 6.000 que donne un four anglais ordinaire. De plus, la décomposition du sulfate est plus complète, par suite d'un chauffage plus uniforme ; le rendement en soude est plus grand ; la qualité supérieure.

Le charbon consommé dans un four ordinaire est de 544 kilog. par tonne de soude brute ; avec le nouvel appareil, il n'est plus que de 362 kilog. L'appareil coûte 35,000 francs de frais d'établissement en Angleterre.

Sur un nouveau procédé de fabrication du sulfure de sodium, par M. Ferdinand JEAN (1).

Le nouveau procédé de l'auteur consiste à décomposer dans un four à soude ordinaire un mélange de 25 kilog. sulfate de soude sec, 78 kil. sulfate de baryte, 10 kilog. charbon de bois en poudre, et 15 kilog. houille tamisée. Dès que la masse lavée à l'eau fournit une liqueur qui précipite du sulfate de baryte par addition de sulfate de soude, on peut considérer l'opération comme terminée. On défourne rapidement dans des étouffoirs en tôle. La masse n'est que peu agrégée, non adhérente aux parois du four. On fait bouillir avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfate de soude qui précipite le sulfure de baryum en excès. On laisse déposer et on siphonne pour évaporer à cristallisation ou à sec.

Ainsi obtenu, le sulfure de sodium est exempt de sulfate de soude, du sulfure double de fer et de sodium, dont la présence est si gênante dans le procédé ordinaire. Il ne renferme ni silice, ni alumine. Le four n'est pas attaqué, et la pulvérisation est inutile. L'auteur pense que le sulfure de sodium, coûtant 8 fr. les 100 kilog., pourra remplacer la soude artificielle dans beaucoup d'applications.

Analyse des soudes brutes et des soudes caustiques, par M. Ferdinand JEAN (2).

Les procédés de titrage proposés par Gay-Lussac, Barreswil, etc.,

(1) *Moniteur scientifique de Quesneville*, t. XI, p. 1007.
(2) *Moniteur scientifique de Quesneville*, t. XI, p. 1005.

sont défectueux, d'après l'auteur, toutes les fois que le produit contient du sulfure de sodium.

Voici comment il conviendrait d'opérer :

On pèse 4 grammes de la matière à analyser, on dessèche à 120 degrés. Différence = Eau. On pèse un gramme de la matière sèche et on l'introduit dans un tube au travers duquel on fait passer un courant d'acide carbonique sec. Au bout d'une demi-heure, on retire l'essai ; on le chauffe à l'étuve à 110° pour expulser l'acide carbonique mécaniquement retenu, puis on l'épuise sur un filtre par de l'eau à 32° jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus le chlorure de baryum. Le liquide filtré est précipité par le chlorure de baryum. On laisse reposer, on enlève le liquide à la pipette et on recueille le précipité de carbonate de baryte sur un filtre taré; on lave à l'eau bouillante, on sèche et on pèse : si la substance contient des sulfates solubles, l'acide sulfurique se trouve à l'état de sulfate de baryte, mélangé au carbonate. On sépare ce sulfate de baryte par un traitement à l'acide chlorhydrique.

Cette première expérience donne le poids de l'eau, du sulfate de soude et de la soude (soude caustique et carbonate réunis).

Pour doser le carbonate de soude, on précipite par le chlorure de baryum sans traitement préalable à l'acide carbonique, et on déduit du poids de CO^2BaO trouvé le poids de SO^3BaO qu'il renferme.

Enfin, en prenant le titre alcalimétrique, on aura les éléments pour calculer le sulfure de sodium. En effet, il suffit de retrancher de l'alcali fourni par le titrage l'alcali trouvé dans le premier essai, la différence représente l'alcali sulfuré.

Sur la préparation industrielle de la baryte caustique, par M. NICKLÈS, pharmacien à Ville (1).

Les diverses opérations à exécuter sont :

1° La réduction du sulfate de baryte en sulfure ;

2° La désulfuration ;

3° La déshydratation ;

4° La régénération de l'agent désulfurant.

L'auteur opère la réduction dans un four à calcination spécial, dont il donne la description et le dessin. Il emploie un mélange de sulfate de baryte, de houille ou charbon de bois et de sciure de bois. Les dispositions du four ne peuvent être décrites ici; nous renvoyons le lec-

(1) *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse*, septembre 1869, p. 435.

teur au mémoire original et ajoutons seulement que les conditions remplies sont : calcination à feu continu, chargement et extraction du produit sans exposition au contact de l'air.

Désulfuration. Le produit brut est épuisé par l'eau bouillante. Le liquide clair est traité par 1 équiv. 1/2 d'oxyde de zinc (blanc de zinc). Il se forme du sulfure de zinc et de l'eau de baryte; on filtre et on concentre plus ou moins, selon que l'on veut avoir $BaOHO + 10HO$ ou $BaOHO$.

S'agit-il de faire de la baryte anhydre, on chauffera l'hydrate dans des cylindres en terre réfractaire ou en fonte, dans lesquels on fait arriver de l'oxyde de carbone (provenant de la réduction du sulfate de baryte).

On peut aussi calciner l'hydrate dans un four à réverbère avec un mélange de charbon.

Régénération de l'agent désulfurant. — On peut : 1° griller le sulfure de zinc complétement dans des fours analogues à ceux qui servent au grillage des pyrites. L'acide sulfureux formé est utilisé dans les chambres de plomb ; il reste de l'oxyde de zinc exempt de sulfate.

2° Griller incomplétement et convertir le sulfure de zinc en un mélange de sulfate de zinc et d'oxyde.

Comme le dit l'auteur lui-même, son procédé repose sur des faits connus, et son originalité tient surtout à l'agencement des appareils proposés et à la succession des opérations. L'emploi du blanc de zinc comme désulfurant a été simultanément proposé par MM. Nicklès et Rosenstiehl.

M. Scheurer-Kestner, dans un rapport présenté à la Société industrielle de Mulhouse, dit qu'il ne pense pas que les méthodes de régénération proposées par M. Nicklès, pas plus que celle de M. Rosenstiehl (réaction mutuelle de l'acide sulfureux et du sulfure de zinc), soient pratiques. En négligeant le soufre, M. Scheurer a obtenu de bons résultats en décomposant le sulfure par l'acide chlorhydrique. L'hydrogène sulfuré est éliminé en conduisant les gaz dans des épurateurs analogues à ceux qui servent pour le gaz et renfermant de la chaux hydratée répandue en couches minces sur des claires-voies. Le sulfure de calcium ainsi formé s'oxyde facilement à l'air.

Sur une nouvelle poudre à tirer, par M. BRUGÈRE (1).

En associant à du salpêtre le picrate ammoniaque, qui ne détone pas au contact d'un corps en ignition, mais brûle lentement avec une

(1) *Moniteur scientifique de Quesneville*, t. XI, p. 1009.

flamme rougeâtre et un dépôt de charbon, l'auteur obtient des poudres lentes, dont la vitesse de combustion varie suivant les proportions des deux composants. Celle qui fournit les meilleurs résultate renferme :

Picrate d'ammoniaque,	54 part.
Salpêtre,	46 »

Quand le charbon est brûlé, le résidu ne renferme que du carbonate de potasse.

La réaction comburante se fait d'après l'équation :

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3},AzH^{4}O^{2}+2KOAzO^{5}=10CO^{2}+6Az+6H+2KOCO^{2}.$$

A poids égal cette poudre donne un volume gazeux égal à 2 fois et demie celui de la poudre ordinaire.

La nouvelle poudre détone à 310 degrés ou au contact d'un corps en ignition, mais elle résiste au choc. Réduite en galette, elle brûle avec une vitesse moyenne de 6 millim. par seconde.

Cette poudre serait plus homogène, moins hygrométrique que la poudre ordinaire.

Sa force balistique serait beaucoup plus considérable. Elle laisse un résidu solide beaucoup moindre et n'attaque pas les métaux.

Sur la fabrication industrielle de l'acide carbonique, par M. J.-J. THYSS (1).

Dans le procédé employé à la fabrique de soude de la Kama, près de Tebistopol (Russie), l'acide carbonique est produit par un four à chaux chauffé au bois. Ce four est intermittent. Le gaz sort du four par un conduit circulaire terminé par une tubulure en fonte. Le tuyau de sortie en tôle forte a une longueur de 75 mètres, de manière à refroidir les gaz le plus possible avant leur entrée dans le réfrigerant formé de tuyaux horizontaux, sur lesquels se déverse un courant d'eau froide. Du réfrigérant, les gaz se rendent dans un laveur alimenté par un filet d'eau froide, afin de retenir les gaz solubles dans l'eau ; enfin les gaz vont se lancer dans une série de trois chaudières contenant une dissolution de carbonate de soude, qui retient l'acide carbonique en laissant échapper l'oxygène et l'azote dans l'atmosphère. Chaque chaudière contient 3.266 kilog. de carbonate de soude dissous dans 13.200 litres d'eau, et absorbe 1.355 kil. d'acide carbonique. Après complète saturation, le chauffage dégage de la dissolution 300 mètres

(1) *Moniteur scientifique de Quesneville*, t. XI, p. 1102.

cubes ou 594 kil. d'acide carbonique, que l'on reçoit dans un gazomètre. On opère, du reste, avec ces trois chaudières un épuisement méthodique du gaz.

Voici les données numériques du procédé décrit en détail dans le *Moniteur scientifique* :

Employé : Pierre à chaux, 900 kilog.; bois de chauffage, 4,440 kilog.; six ouvriers pour 24 heures.
Reçu : 12,000 mètres cubes de gaz mélangés.
4,000 kilog. de chaux.

Employé pour un appareil épurateur : 980 kilog. de bois et 2 ouvriers par 24 heures.
Reçu : 1,782 kilog., acide carbonique pur.

Employé pour refroidir : 38 mètres cubes d'eau en 24 heures.

Sur la régénération des résidus de la fabrication du chlore, par M. Walter WELDON (1).

On a déjà proposé plusieurs méthodes pour la transformation du chlorure de manganèse en peroxyde ; mais aucune de ces méthodes n'a pu être employée en industrie, parce qu'elles demandent des dispositions trop coûteuses.

L'auteur décrit une manière de traiter les résidus des usines à chlore, qui, d'après ses calculs, doit faire diminuer de 80 $^0/_0$ les dépenses en peroxyde de manganèse et de 40 $^0/_0$ la quantité d'acide chlorhydrique. Voici le procédé tel que l'auteur l'indique :

Les résidus sont traités d'abord par du carbonate de calcium pour neutraliser l'acide libre et pour précipiter un peu de fer contenu dans la liqueur, après quoi on laisse déposer. Après quelques heures, on décante le liquide dans un autre réservoir et on ajoute à peu près le double de la quantité de chaux nécessaire pour précipiter tout le manganèse, enfin on fait passer à travers le mélange un courant d'air, jusqu'à ce qu'il soit devenu noir. Comme le précipité se réunit mal, il faut laisser déposer pendant 12 heures ; on enlève alors la solution claire et on pompe la masse noire du fond dans les appareils générateurs.

Dans ce procédé, le seul produit à jeter est une solution parfaitement neutre de chlorure de calcium.

La substance noire qui se forme dans la réaction est du sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3 dans lequel MnO est remplacé par CaO. L'auteur nomme ce produit *manganite de calcium*.

(1) *Chemical News*, t. xx, p. 109, 1869.

L'emploi d'un excès de chaux s'explique facilement. Tandis que le protoxyde de manganèse ne se transforme sous l'influence de l'air qu'en sesquioxyde, la chaux en excès remplace le protoxyde de manganèse dans le sesquioxyde et tout le manganèse passe à l'état de bioxyde.

Le manganite de calcium, à cause de son extrême division, se dissout si facilement dans l'acide chlorhydrique qu'il neutralise plus de 95 % de l'acide employé, et de là l'économie sur l'emploi de l'acide chlorhydrique.

Sur le dépôt du fer par le courant électrique, par M. JACOBI (1).

L'auteur décompose par un courant très-faible les solutions étendues des sels doubles de sulfate de fer et des sulfates de potassium, de sodium ou de magnésium. Les moules peuvent être en cire, gutta-percha ou en toute autre substance employée en galvanoplastie.

Le fer déposé possède un très-bel éclat et une texture soyeuse; il peut servir à la reproduction d'objets d'art et à la fabrication de stéréotypes.

L'auteur décrit encore une curieuse expérience, qui n'a d'ailleurs qu'un intérêt théorique : on a couvert un bâton d'une mince couche de cire, sur laquelle on a déposé du fer. Le bâton était entouré d'une spirale de fil de cuivre traversée par un courant électrique. Le dépôt de fer, formé dans ces conditions, était magnétique et le métal formait des fibres très-fines aux deux pôles. Le fer déposé par l'électricité paraît condenser vingt volumes d'hydrogène.

Composition chimique servant au dépilage des peaux, par M. Amédée GÉLIS (2).

Les peaux destinées à la ganterie, à la mégisserie, à la maroquinerie et à la tannerie doivent subir une opération préalable destinée à faire tomber les poils. On emploie généralement les sulfures solubles; seulement, comme ceux-ci attaquent trop énergiquement la peau, la pratique a trouvé avantageux l'usage de l'orpiment mélangé à l'eau de chaux. A ce mélange tant soit peu empirique et qui n'agit qu'à la faveur du sulfure d'arsenic dissous par la chaux, M. Gélis propose de substituer les sulfarsénites alcalins. On laisse digérer pendant

(1) *Chemical News*, t. XX, p. 102 (1869).
(2) Brevet du 20 février 1869, n° 84,491.

24 heures 1 p. d'orpiment, 4 p. de sulfure de sodium et une quantité suffisante d'eau, puis on porte à l'ébullition, on filtre et on concentre à 45° Baumé. La matière fluide est coulée dans des moules où elle se solidifie. Le produit se conserve à l'abri de l'humidité. Pour l'usage, on forme une solution marquant 8-10 degrés Baumé, dont on badigeonne la peau du *côté chair*. On tamise sur l'épilatoire une couche de chaux de 1 millimètre environ. Quelque temps après on peut enlever les poils.

Sur l'hématoxyline et l'hématéine, par M. TABENSKY (1).

D'après les observations de MM. Erdmann et Hesse, l'hématoxyline réduit l'azotate d'argent et se colore en rouge sous l'influence des rayons solaires; c'est ce qui a fait penser à M. de Babo que l'extrait de campêche pourrait trouver des applications dans la photographie. L'auteur a fait quelques essais dans cette direction.

Deux images photographiques sur verre furent traitées, l'une par de l'acide pyrogallique, l'autre par une solution d'hématoxyline pure préparée d'après la méthode de M. Erdmann; cette dernière révéla l'image avec autant de netteté que l'acide pyrogallique. La solution à employer est de 0gr,5 d'hématoxyline par 80 d'eau et 22 d'acide acétique à 33°; il est bon d'ajouter un peu de glycérine.

Pour préparer l'*hématéine*, l'auteur modifie la méthode d'Erdmann : un aspirateur conduit de l'air à travers une solution d'ammoniaque, puis dans de l'hématoxyline en suspension dans l'eau, en ayant soin de ne faire plonger que très-peu le tube qui amène l'air ammoniacal, pour éviter l'action d'un excès d'ammoniaque qui produit des matières brunes amorphes. On peut ainsi dissoudre 10 à 12 grammes d'hématoxyline dans l'espace de deux à trois heures ; la solution violette donne avec le bisulfite d'ammonium un précipité soluble à l'ébullition.

Nouveau procédé de fabrication de la céruse ou du carbonate de plomb, par M. Ch. PUISSANT (2).

L'auteur décompose le carbonate de baryte naturel par du sulfate de soude, sous l'influence de l'eau et d'un courant d'acide carbonique, puis il transforme le carbonate de soude ainsi obtenu en carbonate de

(1) *Zeischrift für Chemie*, t. v, p. 386.
(2) Brevet du 16 janvier 1869, n° 84,089.

plomb par l'action du sulfate de plomb, également en présence de l'eau et d'un courant d'acide carbonique, à l'ébullition.

L'expérience jugera ce brevet tant au point de vue économique que sous le rapport de la qualité des produits.

Sur la fabrication de l'albumine du sang, par M. Ch. DOLLFUS-GALLINE (1).

M. Dollfus donne des détails sur la fabrication de l'albumine du sang, afin de favoriser le développement de cette industrie et d'arriver à faire baisser le prix de cette matière si utile à l'imprimeur sur étoffes.

Au sortir de l'animal, au moment où il vient d'être abattu, le sang est reçu dans des vases cylindriques en zinc, ayant 0^m38 de diamètre sur 0^m10 de haut et contenant environ 8 litres. Il en faut deux ou trois pour une saignée de bœuf. On laisse reposer dans un endroit frais. Au bout d'une demi-heure à une heure et demie le sang est coagulé.

Le tourteau ainsi formé est transvasé dans un autre récipient appelé tamis. C'est un vase semblable au premier, de 0^m38 de diamètre avec 6 cent. de rebord. Le fond est percé de trous de 4 millim. de diamètre et espacés de 0^m025 environ.

On coupe avec un couteau la masse en cubes de 2 cent. de côté, et l'on place le tamis sur un troisième récipient appelé siphon.

Ce récipient, dont les dimensions sont les mêmes que celles du recueilloir, 0^m38 de diamètre avec un rebord de 10 cent., est muni d'une tubulure à la partie centrale du fond. On y adapte un fort bouchon, qui est à son tour traversé par un tube de zinc de 20 cent. de long. Ce tube doit pouvoir être facilement monté et descendu à travers le bouchon. On peut ainsi à volonté empêcher l'évacuation du liquide ou soutirer des couches de diverses hauteurs ; les couches inférieures de sérum sont les plus colorées. L'égouttage dure 24 heures environ.

Un bœuf donne une moyenne de 48 litres de sang, fourniassnt 4 litres de sérum.

Il faut 10 litres de sérum pour obtenir un kilog. d'albumine.

L'évaporation se fait dans des vases plats en zinc, placés dans un séchoir chauffé à 40°.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, Mai 1860, p. 214.

Procédé de préparation de la chloraniline et de la chlorotoluidine, et application de ces produits à l'obtention des matières colorantes rouge, bleu, ardoisé, mauve et jaune, par M. POULAIN (1).

L'auteur soumet la chlorobenzine C^6H^5Cl et le toluène chloré, obtenus par l'action du chlore en présence d'un peu d'iode, aux opérations usitées pour l'obtention de l'aniline et de la toluidine. Rien de nouveau par conséquent. En chauffant à 180° un mélange de 1 partie de chloraniline, 2 parties de chlorotoluidine et un peu d'aniline commerciale, on obtient de l'acide chlorhydrique et de la rosaniline. Avec la chloraniline seule additionnée d'un peu d'aniline, on obtient un bleu ardoise. Avec 2 parties de chloraniline, 1 partie de chlorotoluidine et de l'aniline commerciale, il se forme du mauve. Enfin, en chauffant la chlorotoluidine seule, additionnée d'un peu d'aniline, on obtient du jaune ou chrysotoluidine.

Mordant destiné à la teinture des soies et autres matières aptes à recevoir la teinture, par M. MONIN jeune (2).

On prend :

1	partie	Sulfate de fer.
1	»	Sulfate d'alumine.
2	»	Sulfate de potasse.
2	»	Sel d'étain.
1/2	»	Acétate d'alumine et de chaux.

Ce mordant a l'avantage de mieux fixer les tannins que les autres ; il ne détériore pas la fibre soyeuse. La soie mordancée et passée au campêche donne une belle teinte bleue avec reflets noirs.

Note sur le vert d'iode, par M. Théodore PETERS, de Chemnitz (3).

L'emploi du vert à l'iode offrait jusqu'à présent de grandes difficultés dans la teinture sur laine. Le procédé suivant est, d'après l'auteur, propre à les éviter.

1° Bain d'imprégnation :

Pour une nuance bleuâtre, 35 kil. vert d'iode liquide, 75 kil. eau.

Pour une nuance jaunâtre, 22 gr. 5 d'acide picrique cristallisé. On porte à l'ébullition et on introduit 5 kil. fil de laine bien lavé. On manipule une demi-heure, on laisse égoutter et on tord.

(1) Brevet du 9 mars 1869, n° 84,704.
(2) Brevet du 3 juin 1869, n° 85,657.
(3) *Monit. scientif. de Quesneville*, t. XI, p. 1056.

2° Bain producteur du vert : 100 kil. eau, 250 gr. acide sulfurique, 125 gr. bichlorure d'étain. On y plonge le fil imprégné trois ou quatre fois, on laisse égoutter et on tord. Le fil de laine est verdâtre au sortir du premier bain ; dans le second, au contraire, la nuance se développe. En augmentant ou en diminuant la dose du vert dans le premier bain, on peut varier à volonté l'intensité de la nuance.

On peut aussi employer le vert d'iode en pâte. On délaye 10 parties de vert en pâte dans 200 parties d'eau, on ajoute un peu d'acide sulfurique ou d'acide acétique. On délaye 50 parties de ce mélange dans 150 parties d'eau, on ajoute une partie d'ammoniaque, on filtre et on emploie ce liquide comme bain d'imprégnation.

Note sur la teinture du vert à l'iode en pâte sur laine, par MM. KALLE et Comp. de Bieberich (1).

M. Kalle critique le procédé de teinture publié par M. Peters, et propose le mode suivant :

1° On délaye la pâte avec une ou deux parties d'eau froide, selon la concentration de la pâte, puis on ajoute 6 ou 8 parties d'alcool froid, en remuant bien.

Le bain de teinture, contenant, sur un kilog. de vert en pâte à 50 francs, 1 kilog. de silicate de soude liquide de 30 p. 100, est chauffé au bouillon. On y verse la dissolution alcoolique du vert et on travaille la laine dans le bain (sans chauffer davantage) jusqu'à ce qu'on soit arrivé à la nuance voulue. On laisse égoutter, on tord, on lave à l'eau froide, et on fait passer la laine dans le bain de développement ou bain producteur, composé comme celui de M. Peters.

Le bain de développement se sature peu à peu de colorant, de manière qu'on ne peut plus l'employer pour nuances claires. Quand on est arrivé à ce point, on décante, on filtre, on neutralise par l'ammoniaque. On ajoute du silicate de soude pour l'employer comme bain de teinture.

Préparation du binitronaphtol (jaune d'or), par MM. L. DARMSTAEDTER et Hermann WICHELHAUS (2).

Les inventeurs chauffent au bain-marie un mélange de 2 parties d'acide sulfurique à 66 degrés Baumé, avec 1 partie de naphtaline. Quand la combinaison est opérée, on sature l'acide sulfonaphtalique

(1) *Monit. scientif. de Quesneville*, t. XI, p. 1867.
(2) Brevet du 21 janvier 1869, n° 85,185.

avec de la soude et on évapore à siccité. Le sel de soude est fondu avec de la soude caustique. On dissout dans l'eau et on sursature par l'acide chlorhydrique qui sépare le phénol naphtalique. Celui-ci est traité à 100° par un mélange d'acides sulfurique et nitrique, opération qui fournit le binitronaphtol.

Sur l'alizarine artificielle, par M. BOLLEY (1).

M. Bolley a étudié l'alizarine artificielle préparée par MM. Meister, Lucius et Ce, à Hœchst, près Francfort, d'après un procédé tenu secret.

La pâte, assez liquide, d'un brun verdâtre, renferme environ 6 p. °/₀ de matière sèche. Elle se sublime en petites aiguilles rouge brique en laissant un charbon brillant. Le sublimé se dissout en bleu violacé dans la soude, et la solution donne avec le chlorure de baryum un précipité bleu-violet. Les nombres fournis par l'analyse conduisent à faire considérer ce produit comme un mélange de beaucoup d'alizarine avec peu de purpurine.

Le pouvoir tinctorial du produit sec est au moins égal à 1, 5 fois celui de l'alizarine verte préparée par MM. Schaaff et Lauth. Il teint rapidement la toile mordancée, mais il salit les fonds blancs plus que l'alizarine verte. Les rouges, après avivage, sont vifs et purs ; le puce et le noir se maintiennent très-bien, mais le violet passe au grisâtre.

D'après les expériences de M. Alfraise et de M. C. Kœchlin, le nouveau produit ne contiendrait ni alizarine vraie, ni purpurine, mais des composés analogues. Ainsi M. Alfraise n'a pu obtenir d'acide phtalique par oxydation. M. C. Kœchlin arrive à des conclusions analogues par des considérations d'un ordre pratique, tandis que M. Bolley combat cette opinion et pense que le nouveau produit est bien de l'alizarine artificielle.

Recherches sur les résines, par M. le Dr SACC (2).

Voici le résumé de ce travail : Toutes les résines sont friables. Chauffées, toutes fondent tranquillement, sauf le succin, la laque, l'élémi, la sandaraque et le mastic qui se boursouflent. La cire de carnaüba seule fond dans l'eau bouillante ; la colophane s'empâte ;

(1) *Moniteur scientifique*, t. XI, 1065.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 421.

le dammar, la laque, l'élémi et le mastic s'agglomèrent ; le copal, le succin et la sandaraque ne changent pas.

L'alcool ne dissout pas le succin ni le dammar, agglutine le copal ; il dissout mal l'élémi et la cire de carnaûba ; il dissout bien la colophane, la laque, la sandaraque et le mastic.

L'éther ne dissout pas le succin et la laque ; il gonfle le copal ; il dissout mal la cire de carnaûba, et bien le dammar, la colophane, l'élémi, la sandaraque et le mastic.

L'acide acétique ne gonfle que la colophane et reste sans action sur toutes les autres résines.

Le sulfure de carbone ne dissout ni le succin, ni la laque ; il gonfle le copal ; il dissout mal l'élémi, la sandaraque, le mastic et la cire de carnaûba ; il dissout bien le dammar et la colophane.

L'essence de térébenthine ne dissout ni le succin, ni la laque ; elle gonfle le copal ; elle dissout bien le dammar, la colophane, l'élémi, la sandaraque, la cire de carnaûba et mieux encore le mastic.

L'huile de lin cuite et bouillante est sans action sur le copal, le succin et la cire de carnaûba ; elle dissout mal la laque, l'élémi et la sandaraque ; elle dissout bien le dammar, la colophane et le mastic.

La benzine ne dissout pas le copal, le succin et la laque ; elle dissout mal l'élémi et la sandaraque ; elle dissout mieux la cire de carnaûba, et très-bien le dammar, la colophane et le mastic.

L'huile de naphte ne dissout pas le copal, le succin et la laque ; elle dissout mal la colophane, l'élémi, la sandaraque et la cire de carnaûba ; elle dissout bien le dammar et le mastic.

L'acide sulfurique concentré ne dissout pas la cire de carnaûba ; il dissout toutes les résines en les colorant en brun plus ou moins foncé, sauf le dammar qu'il teint en rouge vif.

L'acide nitrique, qui est sans action sur toutes les résines, colore la cire de carnaûba en jaune paille, l'élémi en jaune sale, le mastic et la sandaraque en brun clair.

L'ammoniaque ne dissout pas le succin, le dammar, la laque, l'élémi et la cire de carnaûba ; elle gonfle, puis elle dissout le copal, la sandaraque et le mastic ; elle dissout aisément la colophane.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME DOUZIÈME, NOUV SÉRIE, 2e SEMESTRE 1869)

D

E

F

G

N

O

P

R

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME DOUZIÈME, NOUV. SÉRIE, 2e SEMESTRE 1869)

A

D

E

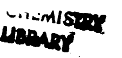
T

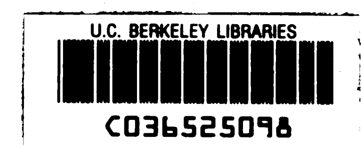
U

V

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

Paris. — Imprimé chez PILLET fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.


CHEMISTRY
LIBRARY


U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036525098

